

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**ÚČINNOST PŘÍDAVKŮ MLETÍ POUŽÍVANÝCH PŘI  
VÝROBĚ VELMI JEMNÝCH PRÁŠKOVÝCH MATERIÁLŮ.**

MILLING ACTIVATORS USE IN THE VERY FINE POWDER MATERIAL PRACTICE.

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Marek Spurný**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.**

**BRNO 2017**

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1080/2016  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Marek Spurný**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.**  
Akademický rok: 2016/17

### Název bakalářské práce:

Účinnost přísadků mletí používaných při výrobě velmi jemných práškových materiálů.

### Zadání bakalářské práce:

- 1) Literární rešerše funkce přísad mletí
- 2) Experimentální práce směřující k porovnání změn v chování vybraného materiálu při zpracování ve čtvrtprovozním mlýnu aditivací různých povrchově aktivních látek.
- 3) Vyhodnocení experimentů včetně porovnání výsledků s dostupnými literárními údaji.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

-----  
Marek Spurný  
student(ka)

-----  
doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.  
vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Tato práce se zabývá změnami kinetiky procesu mletí slínku Portlandského cementu vyvolávané aditivací mlecí vsádky povrchově aktivními látkami. Pro experimentální část byl použit poloprovozní promíchávaný mlýn typu atritol a jako povrchově aktivní mlecí přísady byly voleny polyethylenglykol (PEG), triethylamin (TEA) a acetát amonný. Data pro vývojové diagramy mlecích závislosti poskytly granulometrické distribuční křivky laserové difrakční analýzy.

## **ABSTRACT**

This work deals kinetics of grinding Portland cement clinker which is influenced by addition of grinding inlays surfactants. In an experiment, attritor-type stirred mill was used and surface active grinding additives such as polyethylenglykol (PEG), triethylamin (TEA) and acetate of ammonium were utilized. Granulometric distribution graph obtained from laser diffraction analysis provides data for plotting development diagrams for milling process.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Promíchávaný mlýn, Portlandský slínek, velmi jemné mletí

## **KEY WORDS**

Stirred mill, Portland clinker, very fine milling

Spurný, M. *Účinnost přísadků mletí používaných při výrobě velmi jemných práškových materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 42 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc..

### **Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
Podpis studenta

### **Poděkování:**

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu této bakalářské práce doc. Ing. Tomášovi Svěrákovi, CSc. za teoretické a praktické rady a korekturu této práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Tomáši Solnému PhD. za granulometrickou analýzu.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD.....</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Teoretická část .....</b>	<b>7</b>
2.1	Všeobecná charakteristika .....	7
2.1.1	Účel a význam zdrobňovacího procesu.....	7
2.1.2	Stupeň zdrobnění.....	7
2.1.3	Způsoby rozmělnění.....	8
2.1.4	Principy mletí jako procesu rozmělnění.....	9
2.1.5	Rozdělení mlýnů .....	9
2.1.6	Promíchávané mlýny.....	9
2.1.7	Aktivní aditiva mletí.....	9
2.1.8	Způsoby měření rozměrů zrn .....	10
2.1.9	Granulometrie.....	11
2.1.10	Zpracování výsledků .....	11
2.1.11	Metody popisu zrnitosti.....	11
2.2	Současný stav řešené problematiky .....	12
2.2.1	Charakteristika portlandského slínku .....	13
2.2.2	Výpal slínku .....	14
2.2.3	Melitelnost slínku.....	14
2.2.4	Základní charakteristika technologie výroby slínku .....	15
2.2.5	Dělení cementů podle složení .....	16
<b>3</b>	<b>Experimentální část .....</b>	<b>16</b>
3.1	Chemikálie a použité přístroje.....	16
3.1.1	Polyethylenglykol.....	16
3.1.2	Triethylamin .....	17
3.1.3	Amin acetát .....	17
3.1.4	Mlecí zařízení.....	17
3.2	Příprava vzorků.....	18
3.3	Použité metody a přístroje .....	22
3.3.1	Laserová difrakční analýza.....	22
3.3.2	Granulometrická analýza.....	22
<b>4</b>	<b>výsledky a diskuze.....</b>	<b>23</b>
<b>5</b>	<b>závěr .....</b>	<b>30</b>
<b>6</b>	<b>seznam použité literatury .....</b>	<b>31</b>
<b>7</b>	<b>seznam použitých zkratk a symbolů.....</b>	<b>33</b>
<b>8</b>	<b>seznam příloh .....</b>	<b>34</b>

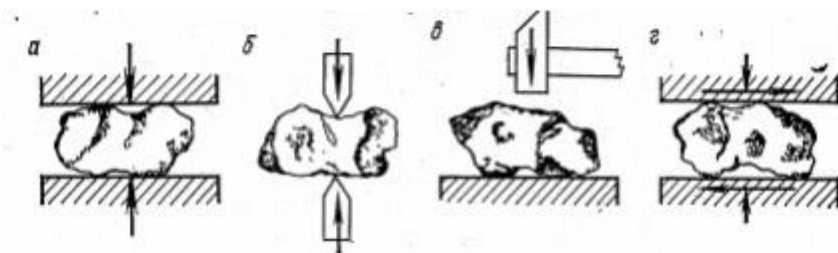
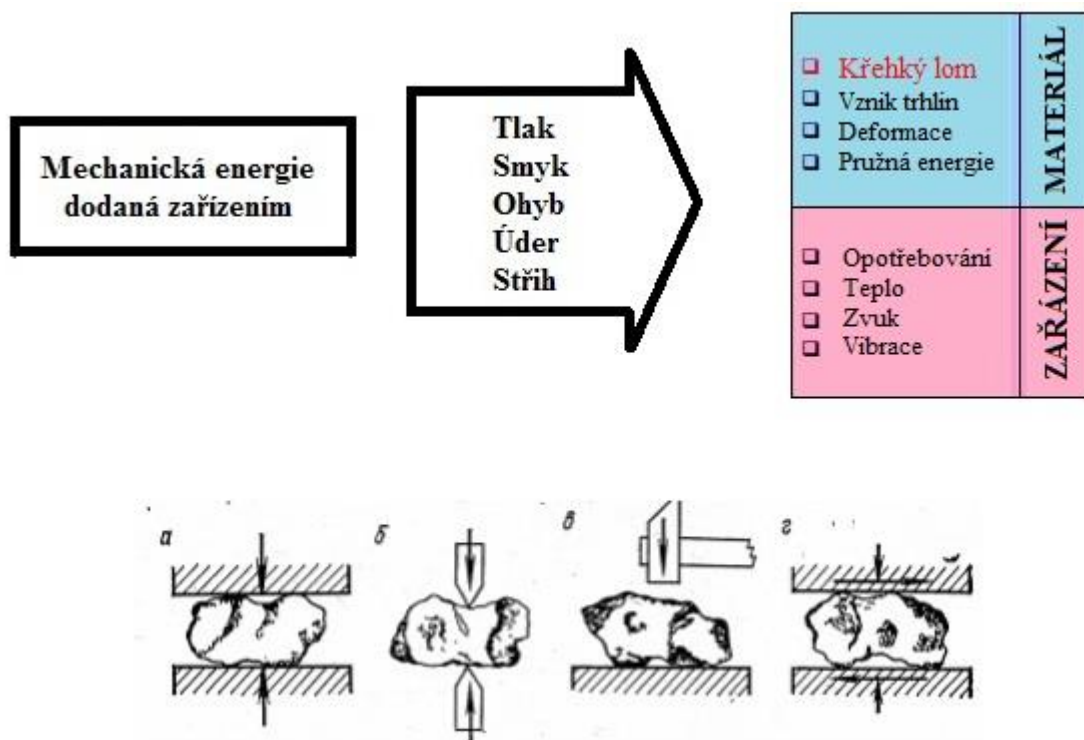
## **1 ÚVOD**

Součástí moderní civilizace jsou zdrobňovací procesy od hrubého drcení lomového kamene až po velmi jemné mletí při výrobě cementu. Jelikož mletí slínku, kvůli spotřebě energie, patří k nejnáročnějším procesům výroby cementu, používají se aditiva, která aktivují proces mletí tak, že separují částice mleté látky a zabrání jim v jejich reaglomeraci, tím i zkrátí dobu potřebnou k mletí.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Všeobecná charakteristika

Materiál, který chceme zpracovat, často nemá požadované rozměry. Je tedy nutné ho nějak upravit. K zmenšení objemu částic je zapotřebí silového působení, které může být buď mechanické (působením statické síly) nebo dynamické (názrazem mezi částicemi nebo o pevnou část přístroje) [1].



Obr. 1: Fyzikální princip rozměňování [2]

#### 2.1.1 Účel a význam zdrobňovacího procesu

Zdrobňování patří k nejdůležitějším procesům, ve kterých mají velký význam drcení a mletí. Využívá se při těžbě i úpravě nerostných surovin. Účelem drcení a mletí je získat materiál s větším měrným povrchem, který pak zlepšuje jeho fyzikálně chemické vlastnosti, jako jsou rozpustnost, reaktivita, povrchové aktivity, zvýšení stupně disperzity, sytné hustoty, mísitelnosti, atd..

Drcení a mletí materiálu provádíme za několika účely:

- získání požadované zrnitosti materiálu, která je dána buď odběratelem nebo předepsanou normou,
- zvyšování povrchu natolik, aby se podstatně zvýšily její fyzikální a chemické vlastnosti,
- zhomogenizování různých komponentů,
- rozmělnění zrn natolik, aby byly očištěny od nechtěných příměsí (v praxi těžko dosažitelné) [3].

#### 2.1.2 Stupeň zdrobnění

Stupeň zdrobnění patří k nejzákladnějším charakteristikám pro drtiče a mlýny. Vyjadřuje poměr zrnitosti materiálu, který vstupuje a výstupního. Stupeň mletí (drcení) je dán vztahem:



$$s = \frac{D}{d} \quad (1)$$

Kde  $D$  je průměr největších zrn vstupujících a  $d$  je průměr největších zrn produktu.

V praxi se tohoto vztahu nevyužívá z jednoduchého důvodu. Je totiž obtížné určit největší zrna i jejich rozměr a jejich průměr. Velikost kusů lze definovat přesně jenom u těles pravidelného tvaru, v našem případě koule. Proto se v praxi používá místo průměru zrn používá otvorů v sítích. Poté stupeň zdrobnění bude dán vztahem:

$$s = \frac{D_t}{d_t} \quad (2)$$

Kde  $D_t$  je velikost otvorů sít, kterým propadne  $t$  % vstupního materiálu,  $d_t$  je velikost otvorů, kterým propadne  $t$  % výchozího materiálu. Pro drcení se používá hodnota  $t = 80$  % a pro mletí  $t = 95$  % [4].

Tab. 1: Stupeň zdrobnění drtičů a mlýnů [2]

	<b>Zařízení</b>	<b>Stupeň zdrobnění</b>
Drtiče	Čelistové	3—6
	Kuželové ostroúhlé	5—7
	Kuželové tupoúhlé	5—20
	Kladivové	10—15
	Odrázové	10—40
Mlýny	Kulové	50—100
	Tyčové	12—30
	Autogen	80—200

### 2.1.3 Způsoby rozměňování

Rozměňování částic se dělí na drcení a mletí, podle velikosti částic, získaných jejich zpracováním.

Tab. 2: Způsob mechanického rozměňování [1]

<b>Druh mechanického rozměňování</b>	<b>Velikost částic [mm]</b>	<b>Stupeň rozmělnění n</b>
Hrubé drcení	125 a větší	2—6
Střední drcení	25—125	10—15
Jemné drcení	25 a menší	10—40
Mletí	1,25 a menší	5—40
Jemné mletí	0,08—1,25	10—300
Velmi jemné mletí	0,08 a menší	10—1000

#### 2.1.4 Principy mletí jako procesu rozmělnování

Proces mletí je nejčastěji definován podle Rittingerovi hypotézy. Podle jeho představy existuje souvislost mezi spotřebovanou energií při rozmělnovacím procesu (mletí i drcení) a povrchu nově vzniklého materiálu. Proto se také někdy označuje jako povrchová hypotéza. Ovšem v této hypotéze není brán zřetel na heterogenitu částic, protože Rittinger bral v potaz tvarově podobné částice [5].

Zohledněním Rittingerovi teorie můžeme říct, že při zdobňovacím procesu ze vstupního materiálu na požadovanou velikost, dochází k přeměně dodávané energie na energii tepelnou a kinetickou, která nám pomůže překonat vnitřní kohézní a adhezní síly. V procesu přímo úměrně roste vzniklý povrch materiálu.

#### 2.1.5 Rozdělení mlýnů

Mlýny můžeme rozdělit podle různých kritérií.

- Podle způsobu práce:
  - statické,
  - dynamické.
- Podle režimu práce:
  - pracující za sucha,
  - pracující za mokra.
- Podle způsobu pohybu činných ploch:
  - mlýny s vedenými pracovními orgány,
  - mlýny s volnými pracovními orgány,
  - mlýny bez mlecích elementů [6].

Pro správný výběr mlýna musíme znát vstupní parametry mletého materiálu, jako jsou houževnatost, pružnost, pevnost. Tyto parametry charakterizují schopnost zmenšení velikosti zrn. Tato charakterizace je definovaná jako stupeň zdobnění.

#### 2.1.6 Promíchávané mlýny

Vyznačují se stacionárním pláštěm, k mletí a rozpohybování vsázky slouží míchadlo s mlecími tělesy uvnitř. Oproti dříve používaným rotačním a bubnovým mlýnům, kde rotoval plášť. Promíchávaný mlýn dosahuje většího stupně zdobnění. Lze docílit jemného (15–40  $\mu\text{m}$ ) až velmi jemného (pod 15  $\mu\text{m}$ ) mletí.

Odlišnost zdobňování materiálu pomocí mlecích těles v promíchávaném mlýně od kulového spočívá v procesu, kdy u kulového dochází k mechanickému rozmělnování částic jak otěrem, tak i nárazem. U promíchávaného mlýna dochází jen k mechanismu otěru, jelikož částice jsou rozpohybované, a tudíž nedochází k volnému pádu.

#### 2.1.7 Aktivní aditiva mletí

Aktivní aditiva mletí se využívají na zlepšení procesu mletí, které je velmi energeticky náročný. Na zlepšení procesu mletí, používáme aktivní aditiva mletí, které nám jednak snižují dobu mletí i zabraňují částicím v jejich reaglomeraci. Tyto aditiva jsou ve většině případech buď kapalná nebo pevná. Přidávají se do procesu mletí hned na začátku společně s mletou látkou.

Reaglomerace je proces, kdy malé částice mají tendenci shlukovat se pomocí přitažlivých sil, která je dána tím, že částice chtějí zaujmout energeticky nejvýhodnějšího uspořádání.

Aditiva zabraňují reaglomeraci tím, že se váží na povrch mleté látky a vytváří tzv. Sternova vrstva a vytvoří tak difúzní obal. Mezi Sternovou a difúzní vrstvou je hranice, pokud se částice pohybuje, tak ionty ze Sternovi vrstvy se pohybují s částicí, ale ionty za hranicí už nikoliv. Tato hranice se nazývá rovinou skluzu a je charakterizována  $\zeta$  (zeta) potenciálem. Zeta potenciál určuje velikost elektrostatického přitahování nebo odpuzování částic [7].

Zeta potenciál může být jednou z vlastností, která by měla být zohledněná při výběru aditiva. Další požadavky na aditiva mletí:

- nesmí vytvářet výbušnou směs s prostředím mletí,
- nesmí být toxické,
- nízká cena,
- nesmí svojí přítomností změnit kvalitu finálního produktu,
- musí být málo těkavá.

### 2.1.8 Způsoby měření rozměrů zrn

K určení složení sypkých látek se používají různé metody. Problematikou zrnitosti materiálu se zabývá granulometrie.

Tab. 3: Nejčastější metody měření granulometrie

Číslo	Způsob měření	Obvyklý rozsah měření	Typ měření
1.	Ručně (posuvné měřítko, mikrometr, atd.)	1—1 000 [mm]	N
2.	Ručně (kalibrační otvor, atd.)	25—80 [mm]	N, M
3.	Síta lisovaná	5—50 [mm]	M
4.	Síta drátěná	37—400 [ $\mu\text{m}$ ]	M
5.	Přesná elektricky a laserem vypalovaná síta	5—120 [ $\mu\text{m}$ ]	M
6.	Analýza obrazu optické mikroskopie	0,8—150 [ $\mu\text{m}$ ]	N
7.	Analýza obrazu elektronové mikroskopie	0,001—5 [ $\mu\text{m}$ ]	N
8.	Metoda Blain	5—100 [ $\mu\text{m}$ ]	S
9.	Sedimentace <ul style="list-style-type: none"> <li>- Andreasenova pipeta</li> <li>- Sedimentační váhy</li> </ul>	2—100 [ $\mu\text{m}$ ]	M
10.	Sedimentace urychlované (protipohyb čidla nebo centrifugy)	0,05—50 [ $\mu\text{m}$ ]	M
11.	Elutriační metody	5—100 [ $\mu\text{m}$ ]	M
12.	Vírové články (cyklony a hydrocyklony)	10—1 000 [ $\mu\text{m}$ ]	M

13.	Counter counter	0,5—1 000 [ $\mu\text{m}$ ]	N
14.	Laser – Fraunhoferova difrakce	3—2 000 [ $\mu\text{m}$ ]	V
15.	Laser – scattering podle Mie teorie	0,1—1 000 [ $\mu\text{m}$ ]	V
16.	Fotonová korelační spektroskopie	0,001-1 [ $\mu\text{m}$ ]	M

V posledním sloupci, což je „typ měření“ je uvedeno jaká veličina rozměrové distribuce částic se při měření stanovuje (M – hmotnostně, V – objemově, S – povrchově, N – číselně) [7].

## 2.1.9 Granulometrie

Granulometrická analýza je prováděna na základě proséváním, většinou 5—10 sítí. Jejichž otvory se postupně zmenšují. Je to nejpoužívanější metoda na stanovení zrnitosti v praxi, kvůli své jednoduchosti a technické nenáročnosti. I když jde o jednoduchou matematickou záležitost při vyhodnocování, tak k tvorbě grafické podoby ze získaných výsledků je lepší použít nějaký software [8].

### 2.1.10 Zpracování výsledků

Při zpracování výsledků v oblasti práškových technologií jsou obvykle ve formě rozměrových částic. Nejčastěji v průměrech  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ , což představuje průměr síta, aby propadlo 10, 50 a 90 hmotnostních procent materiálu. V procesech, kde se bere zřetel na jemnost částic, se používá tzv. Sauterův průměr. Bere-li se zřetel na snižující hmotnost tedy i objem, tak se používá tzv. Objemový průměr. Když hmotnost a povrch jsou klíčové pro funkci aktivátoru mletí, tak se používají oba tyto průměry.

Definice Sauter mean diameter (SMD), obvykle označený jako  $D[3,2]$ , kde 3 představuje třetí rozměr, tudíž objem, a 2 označuje druhý rozměr, tudíž povrch.

$$D[3,2] = \frac{\sum_{i=1}^n D_i^3 v_i}{D_i^2 v_i} \quad (3)$$

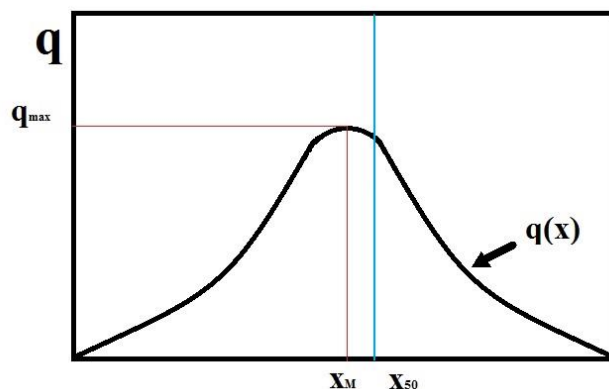
$D$  – rozměr  $i$ -té částice,  $v$  – početnost této částice

V případě, že Sauterova hodnota v průběhu analýzy klesá, znamená to, že objem částic klesá a specifický povrch částic naopak stoupá. Objemový průměr ukáže změnu hmotnosti a objemu částic při mletí [9].

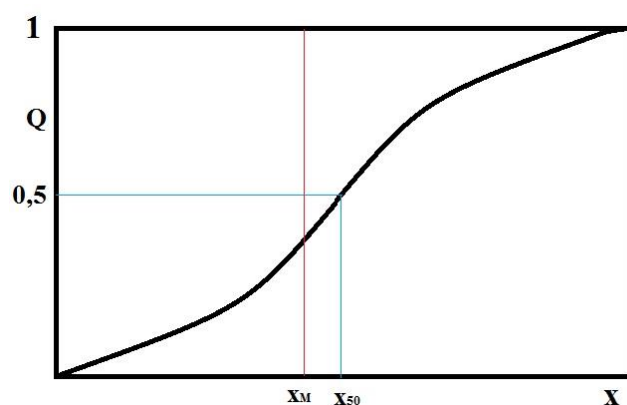
### 2.1.11 Metody popisu zrnitosti

Granulometrické složení lze vyjádřit pomocí tabulky, spojnicového grafu (granulometrické spektrum) nebo granulometrickým histogramem [10].

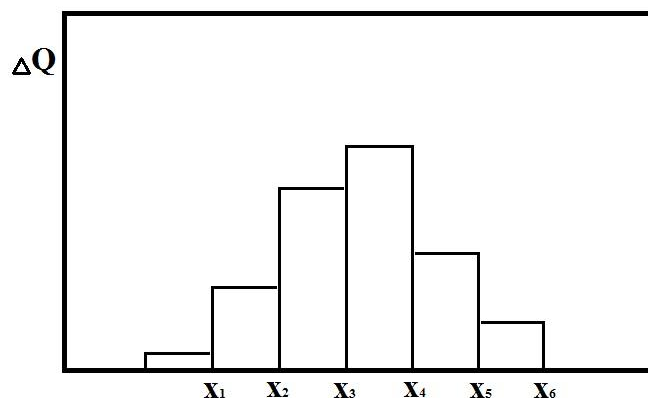
Granulometrické spektrum je nejvýhodnější hlavně z důvodu zobrazení změn složení vzorku v různých časech mletí. Tři nejzákladnější metody: distribuční křivka, kumulativní křivka, frakční histogram.



Obr. 2: Frekvenční distribuční křivka ( $q$  – počet částic,  $x$  – velikost částic,  $x_M$  – velikost největšího počtu částic,  $x_{50}$  – medián,  $q_{max}$  – počet částic s největším rozměrem)



Obr. 3: Kumulativní distribuční křivka ( $Q$  – relativní počet částic s rozměrem  $x$ , vztažená na celkový počet částic  $x$ ,  $x$  – velikost částic,  $x_M$  – rozměr největšího počtu částic,  $x_{50}$  – medián)



Obr. 4: Frakční histogram ( $\Delta Q$  – množství částic ve frakci,  $x$  – velikost částic)

## 2.2 Současný stav řešené problematiky

Slínek je majoritní složka portlandského cementu, kde základní surovinou používanou na výpal slínku je uhličitán vápenatý  $\text{CaCO}_3$  (vápenec). Čistota vápence ovlivňuje energetickou náročnost výpalu slínku. Čistý vápenec reaguje jen málo, tudíž je nutná velká energie ke slinování. Nečistoty, které se ve vápenci nacházejí, pocházejí z jílu, hlín atd., ovlivňují využití cementu a energii nutnou ke slinování, která se s přidavkem oxidů železa snižuje.

### 2.2.1 Charakteristika portlandského slínku

Základní charakteristika podle tří kritérií:

#### 1) Chemické složení

Pochybuje v rozmezí 95-97 % hlavních složek uvedených ve formě oxidů:

- CaO: 63-66 %,
- SiO<sub>2</sub>: 21-24 %,
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 4-8 %,
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2-4 %,
- SO<sub>3</sub>: 0,3-1 %,
- Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O: 0,4-1 %,
- MgO: 0,5-5 %,
- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0,1-0,3 %.

#### 2) Mineralogické složení

- Alit (C<sub>3</sub>S – trikalciumpsilikát): 45-50 %,
- Belit (C<sub>2</sub>S – dikalciumsilikát): 5-32 %,
- Trikalciumpsilikát (C<sub>3</sub>A): 4-16 %,
- Brownmillerit (C<sub>4</sub>AF – tetraalkaliumpsilikát): 3-12 %,
- Volné CaO: 0,1-3 %,
- Periklas (MgO): 0,1-3%.

Zvýšené množství CaO zvyšuje i rychlost tvrdnutí cementu, což je ve stavebnictví žádoucí. Naopak vyskytující se CaO jako volné vápno je nežádoucí, bývá příčinou vápenného rozpínání, to je za předpokladu, že není vázané hydraulickými složkami. Vyskytuje se zejména z důvodů nedostatečně zhomogenizovaných surových mouček a jako nedopal [11].

#### 3) Moduly

Vzájemné procentuální podíly hlavních oxidů

- Hydraulický modul

$$M_H = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (4)$$

U kvalitních slínků se pochybuje hydraulický modul v rozmezí 1,9-2,4.

- Silikátový modul

$$M_S = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (5)$$

Silikátový modul v rozmezí 1,5-3,5. Je-li hodnota vyšší, sníží se i rychlost tuhnutí a počáteční pevnost. Větší náklady na vypálení. Vysoké dlouhodobé pevnosti.

- Aluminátový modul

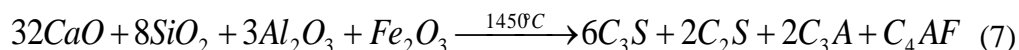
$$M_A = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (6)$$

Rozmezí 1,3-3 [11]

### 2.2.2 Výpal slínku

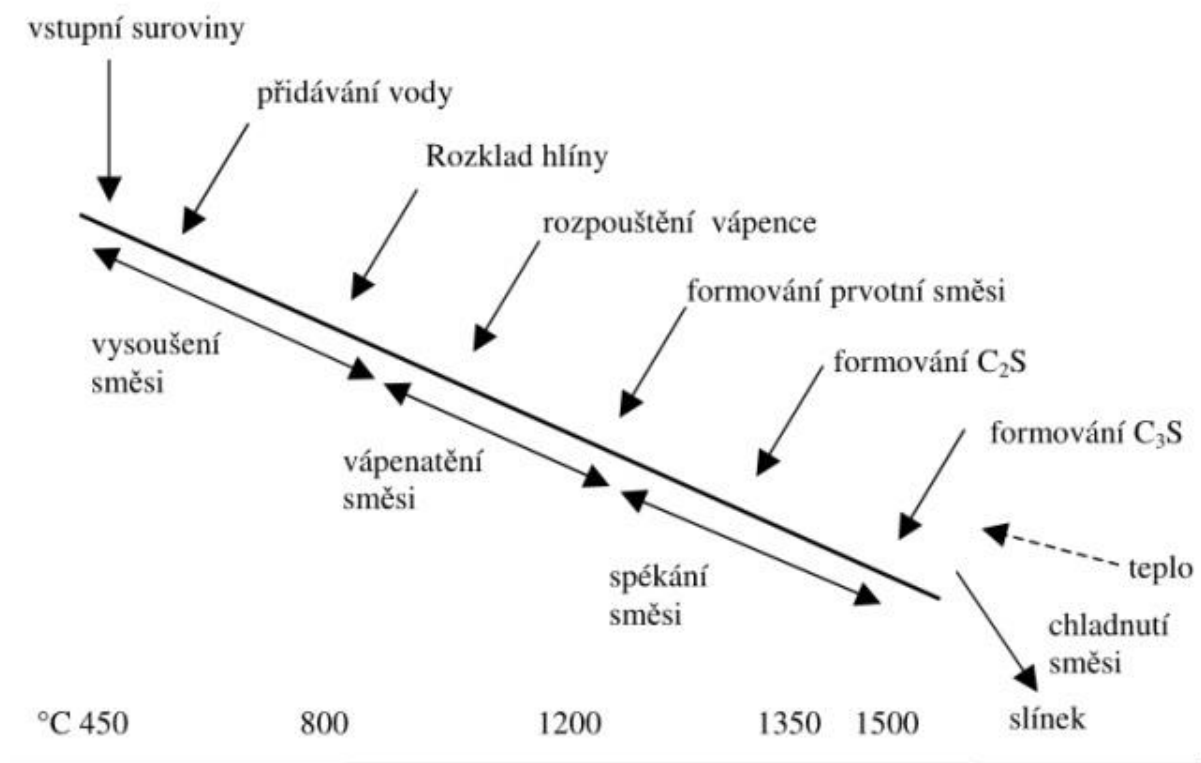
Vstupními surovinami pro výpal slínku jsou jemně namleté zhomogenizované suroviny, kde jemnost zrn a chemická kvalita povrchu hraje zásadní roli při rychlosti tvorby slínku výpalem.

Lze popsat reakcí:



Fyzikálně-chemické reakce při výpalu slínku:

- odpaření fyzikálně vázané vody,
- uvolnění chemicky vázané vody,
- rozklad  $\text{MgCO}_3$ ,
- rozklad  $\text{CaCO}_3$ ,
- vázání  $\text{CaO}$  na hydraulické oxidy.



Obr. 5: Reakce v teplotních intervalech výroby slínku [12]

### 2.2.3 Melitelnost slínku

Melitelnost slínku určuje více aspektů, jako je jeho aktuální struktura, obsah nečistot, ale hlavně obsah alitu a belitu. Slínek, který má vysoký obsah belitu, klade větší nároky na mletí, ohledně spotřeby energie. Je to zapříčiněno tvrdostí, které způsobují velké a pevné krystaly belitu [13].

Semlít slínek na práškovou formu, vyžaduje velkou část energie při procesu výroby cementu. Záleží na houževnatosti a tvrdosti materiálu [14].

Z patentu [15], můžeme poznat, že se jedná o nejnáročnější proces při výrobě cementu. Spotřeba energie na mletí je v rozmezí 33-77 kWhod/tunu.

#### 2.2.4 Základní charakteristika technologie výroby slínku

Natěžený materiál se zpracovává drcením a mletím. V procesu mletí se pro zefektivnění používají v cementářských průmyslech aditiva.

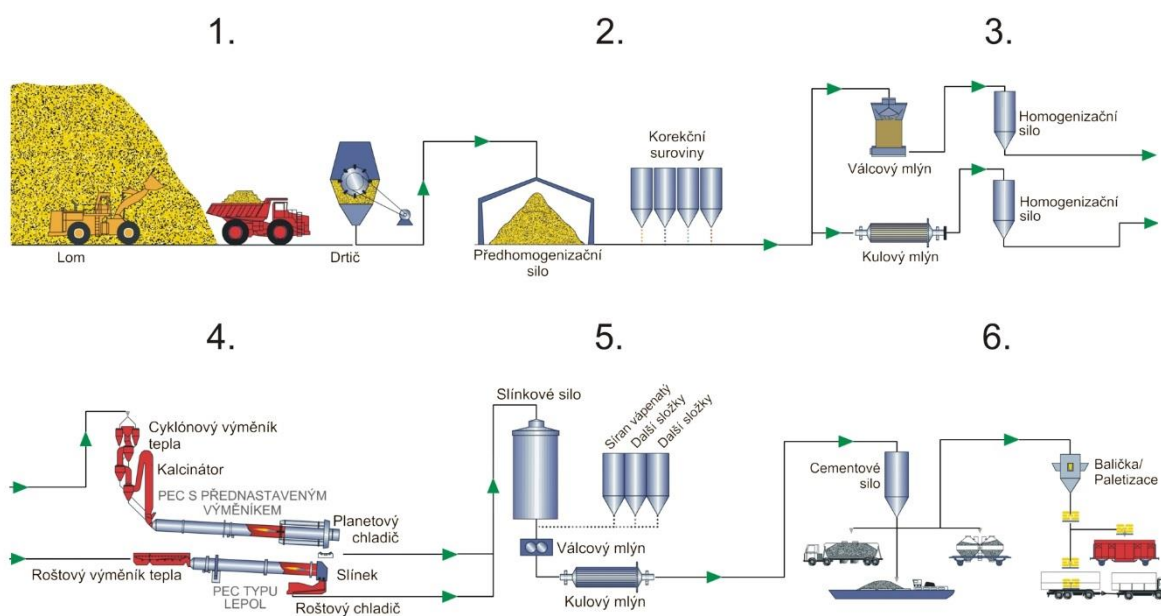
Výrobu lze stručně shrnout:

- příprava surovinové směsi – těžba základních surovin, zmenšení objemu pomocí drcení a mletí, následná homogenizace směsi,
- výroba slínku – výpal surové směsi na slínek (viz Obr. 5),
- výroba cementu – mletí slínku s různými aditivy.

Existují dva typy výroby cementu:

- mokrý způsob výroby cementu,  
Není třeba sušit vstupní suroviny, lepší homogenizace, snížená prašnost, nižší spotřeba energie při mletí. Nevýhodami mokrého mletí je spotřeba velkého množství vody, tepla na vysušení kalu.
- suchý způsob výroby cementu.

Výhody spočívají ve vysoké tepelné účinnosti, výkonosti výroby. Energetická náročnost celého procesu bývá zhruba poloviční oproti mokrému způsobu, tudíž upřednostňovaný způsob musí být i finančně méně náročný.

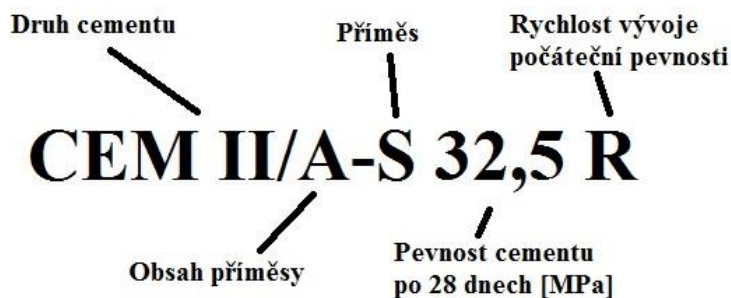


Obr. 6: Zjednodušené technologické schéma výroby cementu. Se svolením společnosti Českomoravský cement, a.s. [16]



## 2.2.5 Dělení cementů podle složení

Norma ČSN EN 197-1 ed. 2 [17] uvádí složení a rozdělení cementů.



Obr.5: Dělení cementů

Dle složení, lze rozdělit na:

- CEM I – portlandský cement,
- CEM II – portlandský cement směsový,
- CEM III – vysokopecní cement,
- CEM IV – pucolánový cement,
- CEM V – směsný cement.

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

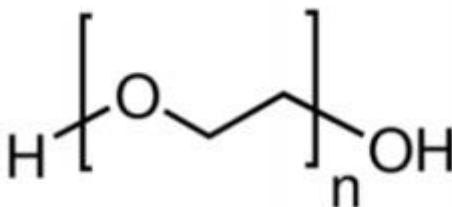
### 3.1 Chemikálie a použité přístroje

V téhle práci byl použit slínek portlandského cementu, který byl získán v Mokré od firmy Českomravský cement a.s. firmy Heidelberg Cement AG. Použitá aditiva v různých koncentracích byla polyethylenglykol 3000, triethanolamin, acetát amonný.

#### 3.1.1 Polyethylenglykol

Polyethylenglykol 3000, dále jen PEG. Číslo za názvem udává průměrnou molekulovou hmotnost. Molekulová hmotnost udává skupenství látky:

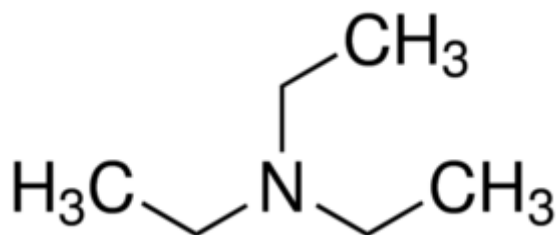
- Nad 1000: pevné skupenství
- 700-900: polotuhá látka
- Pod 700: hydrokopická kapalina



Obr. 6: Struktura polyethylenglykolu

### 3.1.2 Triethylamin

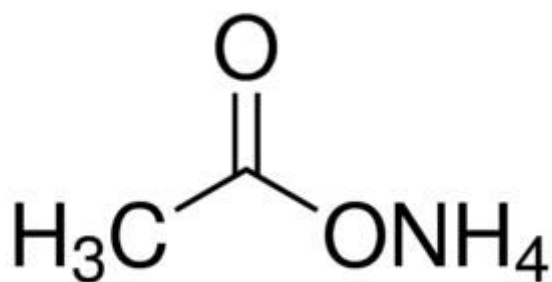
Triethylamin, dále jen TEA. K hlavním nevýhodám aditiva TEA spočívá v poměrně velkém množství dávkování [18].



Obr. 7: Struktura triethylaminu

### 3.1.3 Amin acetát

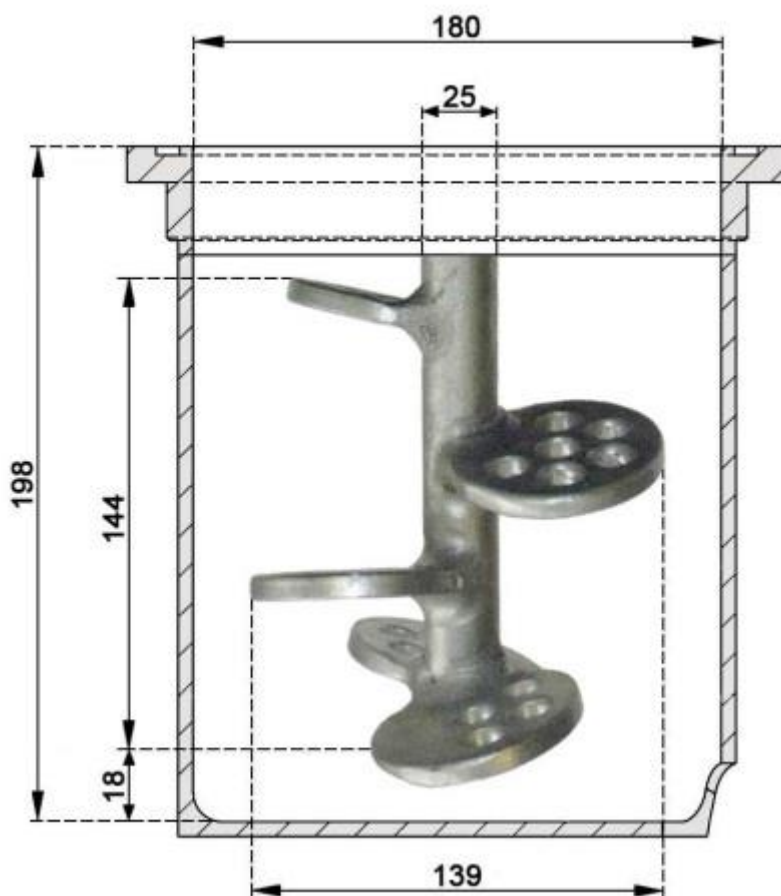
Amin acetát v čisté formě je bílá krystalická látka, od firmy LACHEMA o.p Brno závod Neratovice. V našem případě jsme použili vodný roztok o koncentraci 54 %, který byl vytvořen rozpuštěním krystalů amin acetátu v destilované vodě.



Obr. 8: Struktura amin acetátu [19]

### 3.1.4 Mlecí zařízení

Byl použit modifikovaný mlýn typu Atritor od firmy NETZSCH.



Obr. 9: Mlecí komora mlýna s podstatnými rozměry [20]

#### Vnitřní parametry mlýna:

- výška hrotu míchadla ode dna:  $h_0 = 20$  mm,
- šířka míchadla:  $D_{míchadla} = 139$  mm,
- průměr tyče míchadla:  $d_{míchadla} = 25$  mm,
- výška komory mlýna:  $H_{km} = 198$  mm,
- šířka komory mlýna:  $D_{km} = 180$  mm,
- nejmenší výška lopatky míchadla ode dna:  $h_1 = 20$  mm,
- největší výška lopatky míchadla ode dna:  $h_2 = 162$  mm.

#### Mlecí tělesa:

- ocelový materiál,
- průměr  $d_{mt} = 7,144$  mm,
- celková hmotnost mlecího materiálu 7 kg,
- kulový tvar.

### 3.2 Příprava vzorků

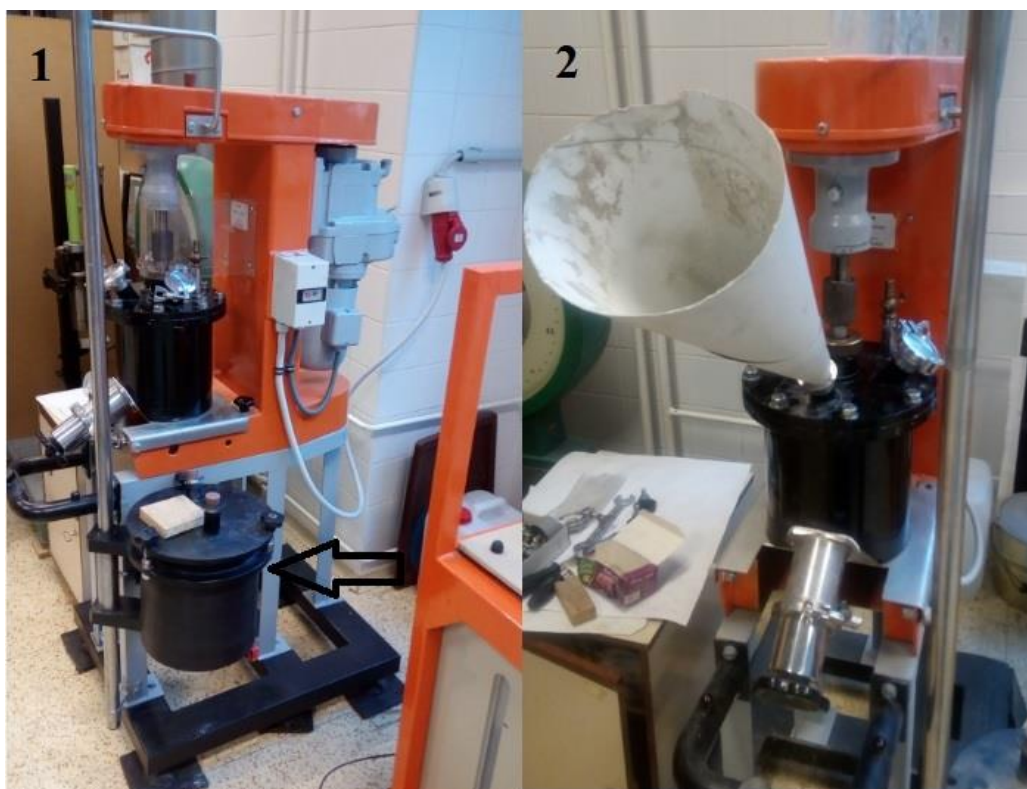
Slínek Portlandského cementu, který jsme měli k dispozici, nesplňoval naše potřeby, které vyplývaly ze čtvrtprovozní velikosti námi použitého mlýnu atritol, který pracuje s mlecími

tělesy o průměru 7 mm. Pro takovéto mlecí zařízení bylo nutné upravit jemnost vstupního materiálu meliva na jemnost odpovídající rozměru meliva d90 na úroveň cca 2 mm. Tuto technologickou úpravu jsme realizovali na čtvrtprovozní velikosti jednovzpěrného drtiče výrobce GEOTEST Brno (viz Obr. 10).



*Obr. 10: Čtvrtprovozní drtič*

Vlastní proces mletí na promíchávaném mlýnu typu atritol probíhal následovně: Do komory mlýna bylo vloženo míchadlo a následně byla komora naplněna cca do poloviny mlecími tělesy, poté byl nasypán vzorek a zbytek mlecích těles. Tato plnicí procedura nám zajišťovala kvalitnější a rychlejší promísení materiálu. Dávkování do mlýna bylo uskutečněno pomocí vyrobené násypky. Odběr vzorků probíhal pomocí výpusti, kdy se společně s materiálem vypustila i polovina mlecích těles. Po odebrání vzorku se zbylý materiál i mlecí tělesa vracel zpátky pomocí násypky do mlýna. Tento proces byl opakován při každém odběru.



Obr. 11: Mlýn, šipkou označená nádoba na výpust' materiálu (1), mlýn s násypkou (2)

Jako melivo bylo vždy použito 350 g materiálu plus jednotlivá aditiva. PEG a TEA byly použity ze zásobních lahví a váženy na Metter Toledo PB5001-S s přesností na 0,1 g. Octan amonný jsem připravil jako vodní roztok. Rozpuštěním 57,5 g čisté látky v 50 ml destilované vody. Dávkování acetátu amonného bylo automatickou pipetou Lasany s přesností na 1  $\mu$ l.

Tab. 4: Použitá aditiva

Aditivum	Hmotnost [g]	Objem [ml]	Koncentrace [%]
PEG (s)	3,5	-	1
	1,75	-	0,5
TEA (aq)	1,75	1,6	0,5
	1,25	1,1	0,36
	0,75	0,7	0,21
Octan amonný (aq)	0,42	0,730	0,12
	0,84	1,460	0,24

s – solid (pevná látka), aq – aqua (roztok)

$$m_{vmt} = 7 \text{ kg}$$

$$m_{mt} = 1,48 \text{ g}$$

$$d_{mt} = 7.144 \text{ mm}$$

$$\rho_{slínku} = 2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

počet mlecích těles:

$$N_{vmt} = \frac{m_{vmt}}{m_{mt}} = \frac{7300}{1,48} = 4932 \quad (8)$$

Objem jednoho mlecího tělesa:

$$V_{mt} = \frac{1}{6} \pi d_{mt}^3 = \frac{1}{6} \pi \cdot 7,144^3 = 190,91 \text{ mm}^3 \quad (9)$$

Objem všech mlecích těles:

$$V_{vmt} = N_{mt} \cdot V_{mt} = 190,91 \cdot 4932 = 941650 \text{ mm}^3 = 941,65 \text{ cm}^3 \quad (10)$$

Objem mlýna do výšky plnění:

$$V_p = \frac{\pi D_{vp}^2}{4} \cdot h_{vp} = \frac{\pi \cdot 180^2}{4} \cdot 65 = 1654048,5 \text{ mm}^3 = 1654,05 \text{ cm}^3 \quad (11)$$

Prázdný prostor mezi mlecími tělesy:

$$V_{\emptyset} = V_{vp} - V_{vmt} = 1654,05 - 941,65 = 712,4 \text{ cm}^3 \quad (12)$$

Hmotnost meliva pro vsádku:

$$m_{slínku} = \rho_{slínku} \cdot V_{\emptyset} = 3,0 \cdot 712,4 = 2137 \text{ g} \quad (13)$$

Vzorky byli odebírány v patnácti minutových intervalech. Kromě PEG, který byl odebrán po půlhodinových intervalech. Vzorky byli odebrány popsány a uchovány v uzavíratelných sáčcích pro pozdější analýzu.



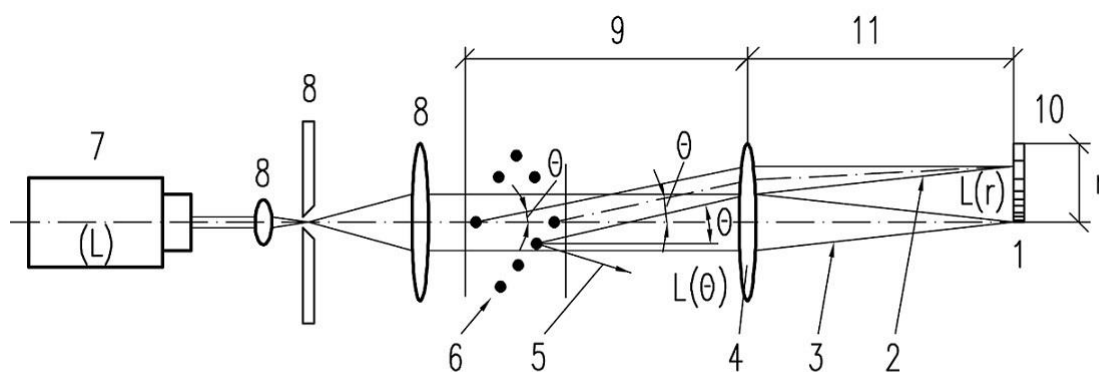
Obr. 12: Vzorky po procesu mletí v uzavíratelných sáčcích

### 3.3 Použité metody a přístroje

#### 3.3.1 Laserová difrakční analýza

Princip spočívá v kontinuálním proudu částic vzorku celou, kterou prochází svazek laserových paprsků. Před měřením je nutné znát, o jakou látku se jedná, aby se pro ni dala vybrat vhodná metoda měření. Velikost částic pomocí Fourierovy transformace převedeme z difrakčního obrazu na distribuční křivku [21].

Metoda založena na měření úhlů rozptýlených paprsků. Hrubší částice rozptylují světlo méně než částice jemné. Tohoto je využíváno při měření velikosti a distribuci částic.



Obr. 13: Princip laserové difrakce [22]

- 1) Detektor
- 2) Rozptýlený paprsek
- 3) Přímý paprsek
- 4) Fourierova čočka
- 5) Rozptýlený paprsek, nezachycený čočkou (4)
- 6) Soubor částic
- 7) Světelný zdroj laserového paprsku
- 8) Jednotka zpracování paprsků
- 9) Pracovní vzdálenost čočky (4)
- 10) Mnoho-složkový detektor
- 11) Ohnisková vzdálenost čočky (4)

#### 3.3.2 Granulometrická analýza

Granulometrická analýza vzorků byla provedena na zařízení Sympatec HELOS KR. Jedná se o laserový analyzátor velikosti částic. Maximální chyba přístroje je jedno procento. Použita byla metoda laserové difrakční analýzy (viz 3.3.1).

Bylo využito objektivu s označením R1 a R2. Měření bylo prováděno za sucha. Dávkovalo se malé množství materiálu lžičkou k násypce. Po zapnutí měření si přístroj pomocí vibrací postupně nadávkoval materiál.





*Obr. 14: Sympatec HELOS KR – laserový analyzátor velikosti částic [23]*

#### **4 VÝSLEDKY A DISKUZE**

Výsledky laserové difrakční analýzy, naměřené přístrojem Sympatec HELOS KR byly přepočítány programem WINDOX 5.7.10 na frekvenční a kumulativní distribuční křivky, z kterých pomocí MS Excel 2016 byly zjištěny údaje  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  a  $d_{90}$ . Z těchto hodnot se sestavily jednotlivé grafické závislosti.

Na Obr. 15 lze vidět reaglomerát uchycený na dně mlecí komory mlýna.



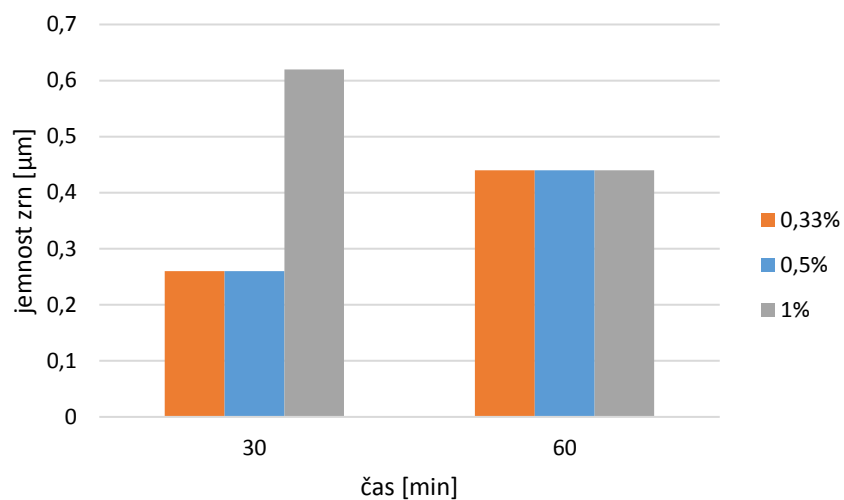


*Obr. 15: mlecí komora mlýna s mlecími elementy a reaglomerátem*

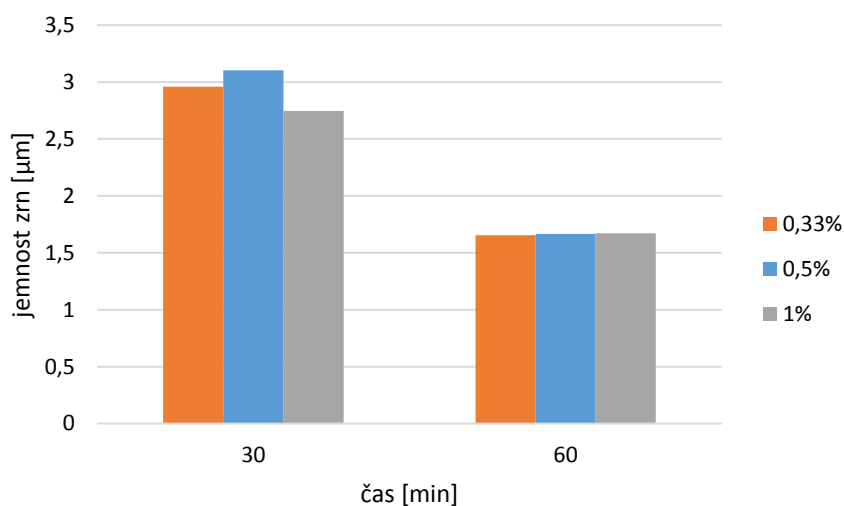
Označení vzorků bylo jejich zkratkami plus koncentrace (PEG, TEA, acetát amonný).

Vybrané aditivum PEG vykazovalo v čase 60 minut shodné velikosti částic pro všechny tři koncentrace. Výjimku tvořil jednoprocenní roztok při  $d_{90}$ , kdy se jemnost zrn lišila už v čase odběru 30 minut, a v čase 60 minut činil rozdíl jeden mikrometr od ostatních koncentrací (0,33% a 0,5%).

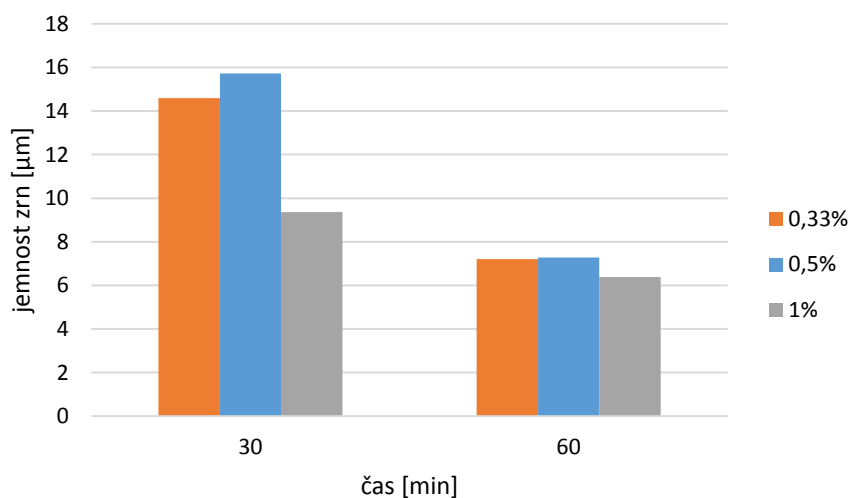
V následujícím textu uvádím v Obr. 16 až Obr. 25 grafické závislosti dosažené jemnosti meliva uváděné v příslušném vyjádření jako  $d_{10}$ , nebo  $d_{50}$ , nebo  $d_{90}$  v procesu mletí v přítomnosti definované přísady mletí jako funkci mlecího času.



Obr. 16: Závislost jemnosti meliva  $d_{10}$  na mlecím času v přítomnosti uvedených koncentrací PEG

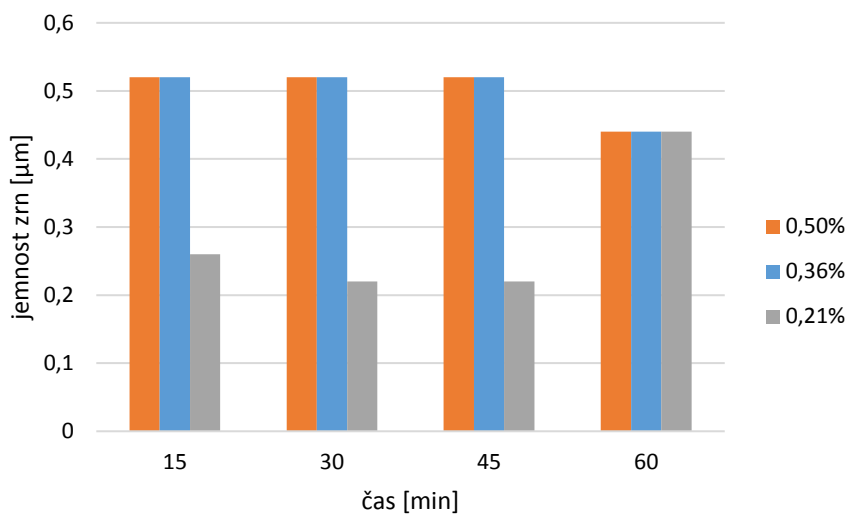


Obr. 17: Závislost jemnosti meliva  $d_{50}$  na mlecím času v přítomnosti uvedených koncentrací PEG

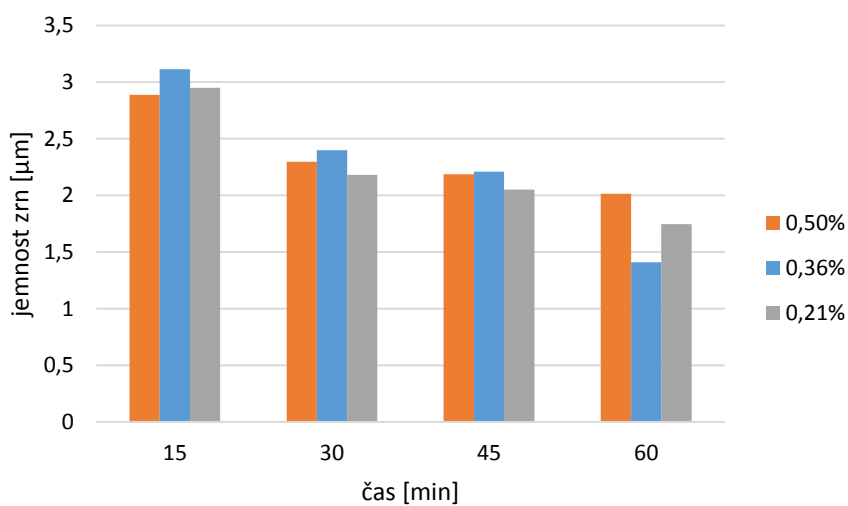


Obr. 18: Závislost jemnosti meliva  $d_{90}$  na mlecím času v přítomnosti uvedených koncentrací PEG

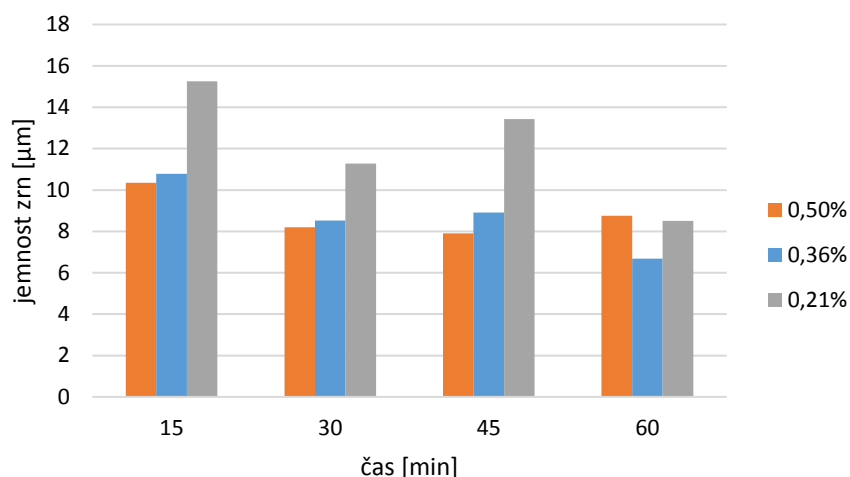
V grafech (Obr. 20, Obr. 21) můžeme pozorovat koncentraci TEA 0,36 %, která v konečném čase (60 minut) vykazuje menší velikost částic, a to i oproti vyšší koncentraci TEA 0,5 %.



Obr. 19: Závislost jemnosti meliva  $d_{10}$  na mlecím čase v přítomnosti uvedených koncentrací TEA



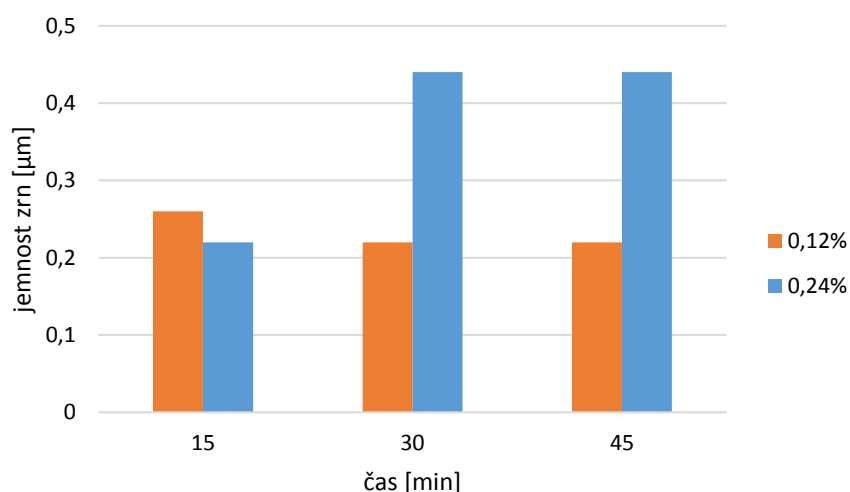
Obr. 20: Závislost jemnosti meliva  $d_{50}$  na mlecím čase v přítomnosti uvedených koncentrací TEA



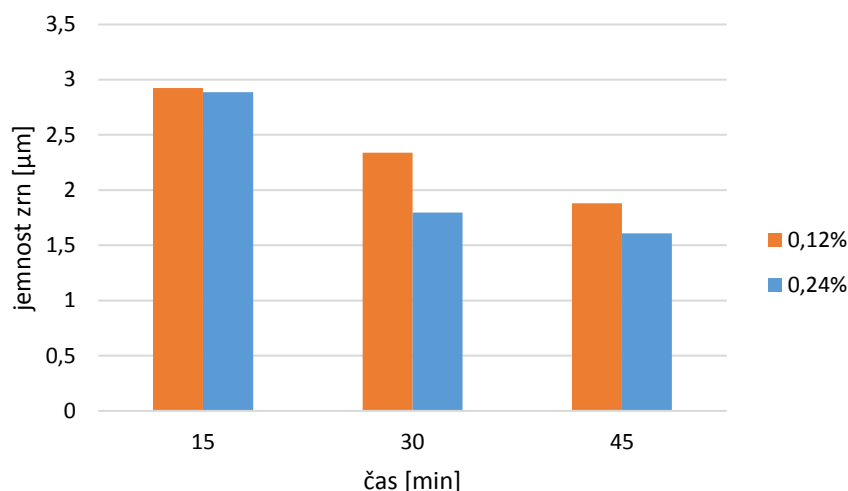
Obr. 21: Závislost jemnosti meliva  $d_{90}$  na mlecím čase v přítomnosti uvedených koncentrací TEA

V následujících grafech při koncentraci 0,12 % acetátu amonného docházelo k reaglomeraci částic, vlivem nedostatečného množství aditiva, v důsledku toho se zvyšoval průměr částic. Naopak při koncentraci 0,24 %, už nedocházelo k tak početnému shlukování částic.

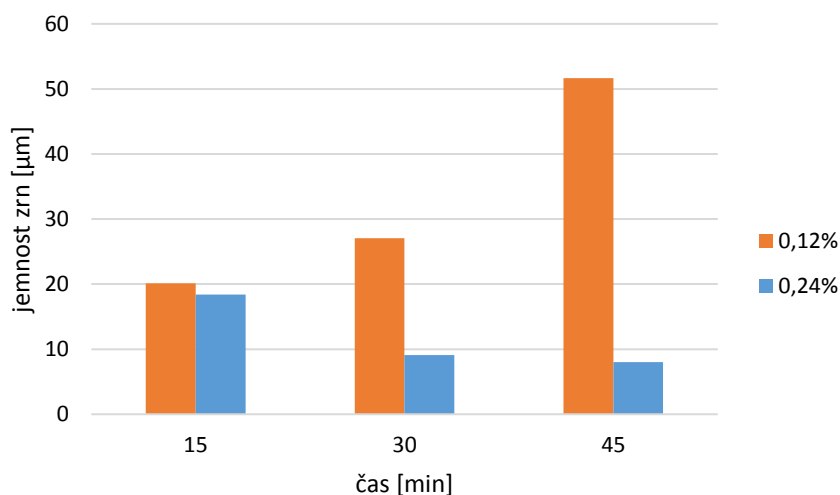
Bylo měřeno pouze do 45 minut z důvodů nadměrných nárazů, hluku a zadrhávání míchadla.



Obr. 22: Závislost jemnosti meliva  $d_{10}$  na mlecím čase v přítomnosti uvedených koncentrací acetátu amonného

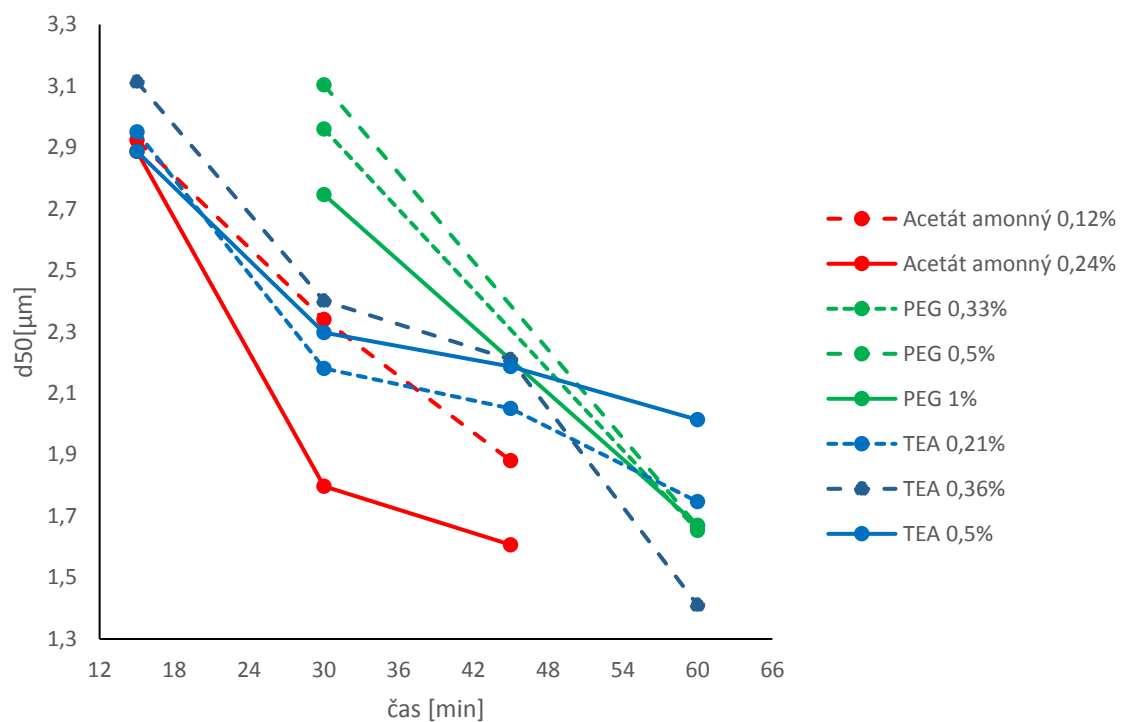


Obr. 23: Závislost jemnosti meliva  $d_{50}$  na mlecím čase v přítomnosti uvedených koncentrací acetátu amonného



Obr. 24: Závislost jemnosti meliva  $d_{90}$  na mlecím čase v přítomnosti uvedených koncentrací acetátu amonného

V následujícím grafu slínku u aditiva PEG lze zaznamenat klesající tendenci granulometrického indexu  $d_{50}$ . Jemnosti zrn po 30 minutách byly rozdílné, čím větší koncentrace, tím měly menší průměr částic. Ovšem v čase 60 minut, byly hodnoty pro všechny tři koncentrace stejné. U přídatku TEA můžeme pozorovat koncentraci 0,36 %, která má lepší účinnost na proces mletí ve výsledných 60 minutách i oproti větší koncentraci (0,5 %). Acetát amonný, jako účinné aditivum, již při nízkých koncentracích dosahuje malé zrnitosti i rozdílů mezi mnou měřenými koncentracemi. Nejmenší zrnitosti dosáhl TEA při koncentraci 0,36 %.



Obr. 25: Závislost jemnosti meliva  $d_{50}$  na mlecím čase v přítomnosti uvedených koncentrací všech vybraných aditiv

## 5 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo porovnat změny vybraných mlecích aditiv na proces mletí portlandského slínku. Jako aditiva byly použity PEG v koncentracích 0,33 %, 0,5 % a 1 %, dále TEA v koncentracích 0,21 %, 0,36 % a 0,5 %, a octan amonný v koncentracích 0,12 % a 0,24 %. Mlecí materiál (portlandský slínek) byl poskytnut firmou Českomoravský cement, a.s. firmy Heidelberg Cement AG, závod Mokrý. Jako mlecí zařízení byl použit promíchávaný mlýn typu atritor.

U všech měřených vzorků při  $d_{50}$  byl zaznamenán pokles velikosti částic v průběhu mlecího procesu. Na základě našich výsledků efektivity mlecích aditiv vykazoval acetát amonný o koncentraci 0,24 % nejmenší zrnitost v čase 45 minut, což byl i konečný čas pro tuhle mlecí přísadu, proto jako nejúčinnější aditivum se jevílo TEA 0,36%, které dosáhlo nejmenších částic v čase 60 minut.

Aspektů, které mohou ovlivňovat měření je velice mnoho, zvláště když se pohybujeme ve velmi nízkých koncentracích, kde není jistota pokrytí celého povrchu částice vrstvou, která chrání částice před shlukováním. Jelikož acetát amonný a TEA obsahují vodu jakožto roztoky, může nastat jev, kdy voda naváže na sebe nejmenší částice. Ovlivnit měření mohla i vyšší teplota v mlýně, která s časem mletí rostla. Vyšší teplota mohla iniciovat reakce mezi slínkem nebo mezi aditivem a slínkem, či samotného aditiva.

## 6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Richter, J., Stehlík, P., Svěrák, T.: Chemické inženýrství I. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2004. ISBN 80-214-2568-7.
- [2] Raschman, P.: Procesy a zariadenia: Zdrobňovanie [online]. Technická univerzita v Košiciach, Fakulta hutníctví, 2006 [cit. 2016-12-01]. Dostupné z: [http://web.tuke.sk/hf-kk/Keramika/PZVZVM/5\\_Zdrobňovanie.pdf](http://web.tuke.sk/hf-kk/Keramika/PZVZVM/5_Zdrobňovanie.pdf)
- [3] Tichánek, F., Botula, J., Řepka, V.: Mineral processing, 1st ed. Ostrava: VŠB – Technical University of Ostrava, 2005. ISBN 80 – 248 – 0813 – 7.
- [4] Andrejev, C.E., Perov, V.A.A., Zverevič, V.V.: Drobljenje, izměčenje i grochočenje podelnih iskopajemih. Moskva, Nedra, 1980
- [5] Beňo, D.: Aktivační systémy mletí slínku. Brno: VUT, 2002, 56 s.
- [6] Barley, R.W.: Mineral comminution circuits: Their Operation and Optimisation T.J. Napier-Munn, S. Morell, R.D. Morrison and T. Kojovic Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre, Queensland, Australia. 1996. Price Aus\$85. 413 pps. ISBN 0 646 28861 X. Minerals Engineering [online]. Elsevier Ltd, 1997, 10(3), 349-350 [cit. 2016-11-21]. DOI: 10.1016/S0892-6875(97)00011-3. ISSN 0892-6875.
- [7] Malvern Instruments LTD. Zeta potencial: An introduction in 30 minutes. [online]. [cit. 2017-03-24]. Dostupné z: [http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000734/\\$file/MRK654-01%20An%20Introduction%20to%20Zeta%20Potencial%20v3.pdf](http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000734/$file/MRK654-01%20An%20Introduction%20to%20Zeta%20Potencial%20v3.pdf)
- [8] Svěrák, T.: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Technika v technologiích silikátů a makromolekulárních látek. Brno, 2005.
- [9] Svěrák, T.: Zpracování práškovitých materiálů. In: Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. [elearningové texty]. 2010
- [10] Svoboda, L.: Granulometrie částicových plniv pro vytvrditelné kompozity. Chema magazin, 2010. číslo 4, pp. 11–13. Dostupné z: [http://www.chemamagazin.cz/userdata/chemamagazin\\_2010/file/CHXX\\_4\\_cl2.pdf](http://www.chemamagazin.cz/userdata/chemamagazin_2010/file/CHXX_4_cl2.pdf)
- [11] Koplík, J.: Sklo, keramika a pojiva. In: Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. [elearningové texty]. 2016
- [12] Neville A. M.: Properties of concrete. John Wiley & sons, 1997. 4. Ed. ISBN 0 – 582 – 23070 – 5.
- [13] Magistri, M., Recchi, P.: Grinding aids for high performance cements, Cement Additives Division, Italie, 2010. 7p. Dostupné z: [http://www.mapei.com/dam/Pdf/Mapei\\_Paper\\_ICR\\_Sept-2010.pdf](http://www.mapei.com/dam/Pdf/Mapei_Paper_ICR_Sept-2010.pdf)
- [14] Svěrák, T., Baker, J.G., Kozdas, O.: Efficiency of grinding stabilizers in cementclinker processing, Minerals, Engineering 43 – 44, 2013, pp. 52 – 57.
- [15] Cheung, J., H., Gartner, E., M.: *Grinding aid composition and cement product*. Dostupné také z: <http://www.google.com/patents/US5429675>
- [16] Jirásek, J., Vavro, M.: Nerostné suroviny a jejich využití Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava 2008. ISBN 978 – 80 – 248 – 1378 – 3. Dostupné z: [http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka\\_pojiva.html#cementy](http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html#cementy)



- [17] ČSN EN 197-1 ED. 2. Cement — Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití. 2. Praha Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.
- [18] Zhao, J., Wang, D., Wang, X., Liao, S.: Characteristics and Mechanism of Modified Triethanolamine as Cement Grinding Aids. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater.Sci.Ed.*2015. vol.30, Issue 1, pp. 134 – 141. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11595-015-1114-9>
- [19] *Sigma-aldrich Co.LLC* [online]. [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/a1542?lang=en&ion=CZ>
- [20] Kejík, P.: Kinetika vzniku ultrajemných částic meliva při expozici v dezintegračním systému. Brno, 2012. 82s., 19s. příloh. Diplomová práce na Ústave chemie materiálů Fakulty chemické. Vedoucí práce doc. Ing. Tomáš Svěrák, CSc.
- [21] Chemické listy: Současné metody měření velikosti částic farmaceutických látek a jejich omezení [online]. 2014, 50–55s (108) [cit. 2017-04-11]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014\\_01\\_50-55.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_01_50-55.pdf)
- [22] Suvis: Laser diffraction methods [online]. [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: <http://suvis-gmbh.de/en/messtechnik/beugungsspektrometer/>
- [23] Laserový analyzátor velikosti částic: SYMPATEC HELOS KR. In: Centrum materiálového výzkumu [online]. 2011 [cit.2017-04-18]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-anorganickych-pojiv/laserovy-analyzator-velikosti-castic/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PEG	Polyethylenglykol
TEA	Triethanolamin
C <sub>3</sub> S	Alit (trikalciumsilikát)
C <sub>2</sub> S	Belit (dikalciumsilikát)
C <sub>3</sub> A	Trikalciumaluminát
C <sub>4</sub> AF	Brownmillerit (tetrakalciumaluminoforit)
$m_{vmt}$	hmotnost všech mlecích těles
$m_{mt}$	hmotnost mlecího tělesa
$d_{mt}$	průměr mlecího tělesa
$\rho_{slínku}$	hustota slínku
$N_{vmt}$	počet mlecích těles
$V_{mt}$	objem mlecího tělesa
$V_{vmt}$	objem všech mlecích těles
$V_p$	objem mlýna do výše plnění
$V_{\emptyset}$	prázdný prostor mezi mlecími tělesy
$m_{slínku}$	hmotnost meliva pro vsázku

## 8 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Granulometrická závislost vzorku PEG (0,33%) v čase 30 minut

Příloha 2: Granulometrická závislost vzorku PEG (0,33%) v čase 60 minut

Příloha 3: Granulometrická závislost vzorku PEG (0,5%) v čase 30 minut

Příloha 4: Granulometrická závislost vzorku PEG (0,5%) v čase 60 minut

Příloha 5: Granulometrická závislost vzorku PEG (1%) v čase 30 minut

Příloha 6: Granulometrická závislost vzorku PEG (1%) v čase 60 minut

Příloha 7: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,21%) v čase 15 minut

Příloha 8: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,21%) v čase 30 minut

Příloha 9: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,21%) v čase 45 minut

Příloha 10: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,21%) v čase 60 minut

Příloha 11: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,36%) v čase 15 minut

Příloha 12: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,36%) v čase 30 minut

Příloha 13: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,36%) v čase 45 minut

Příloha 14: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,36%) v čase 60 minut

Příloha 15: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,5%) v čase 15 minut

Příloha 16: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,5%) v čase 30 minut

Příloha 17: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,5%) v čase 45 minut

Příloha 18: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,5%) v čase 60 minut

Příloha 19: Granulometrická závislost vzorku Acetát amonný (0,12%) v čase 15 minut

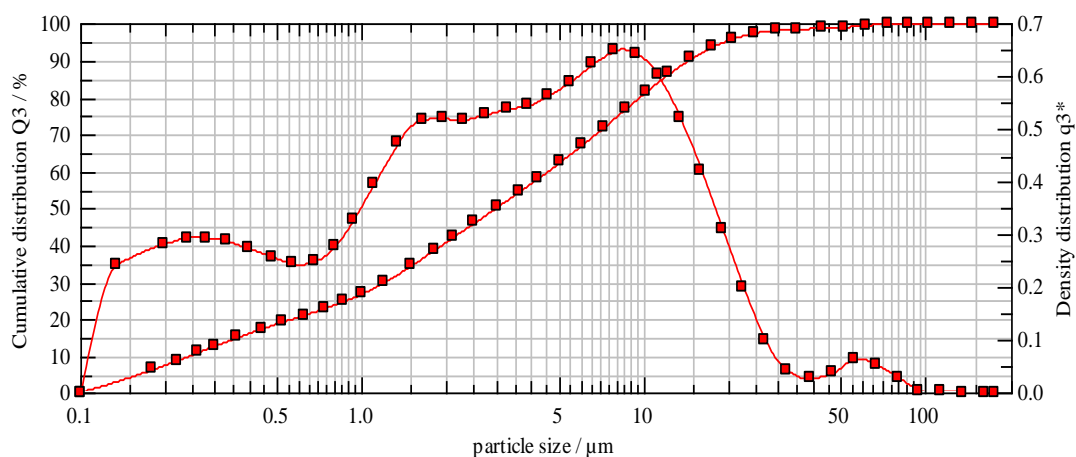
Příloha 20: Granulometrická závislost vzorku Acetát amonný (0,12%) v čase 30 minut

Příloha 21: Granulometrická závislost vzorku Acetát amonný (0,12%) v čase 45 minut

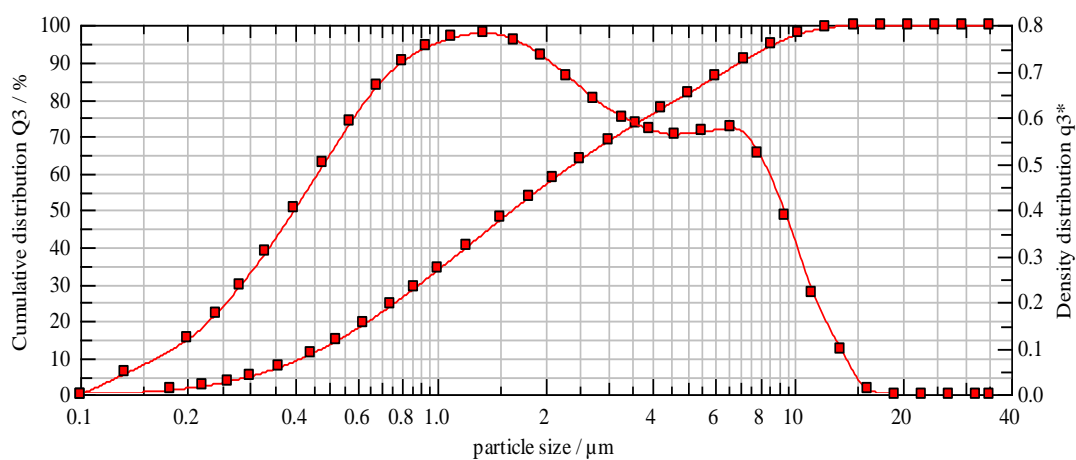
Příloha 22: Granulometrická závislost vzorku Acetát amonný (0,24%) v čase 15 minut

Příloha 23: Granulometrická závislost vzorku Acetát amonný (0,24%) v čase 30 minut

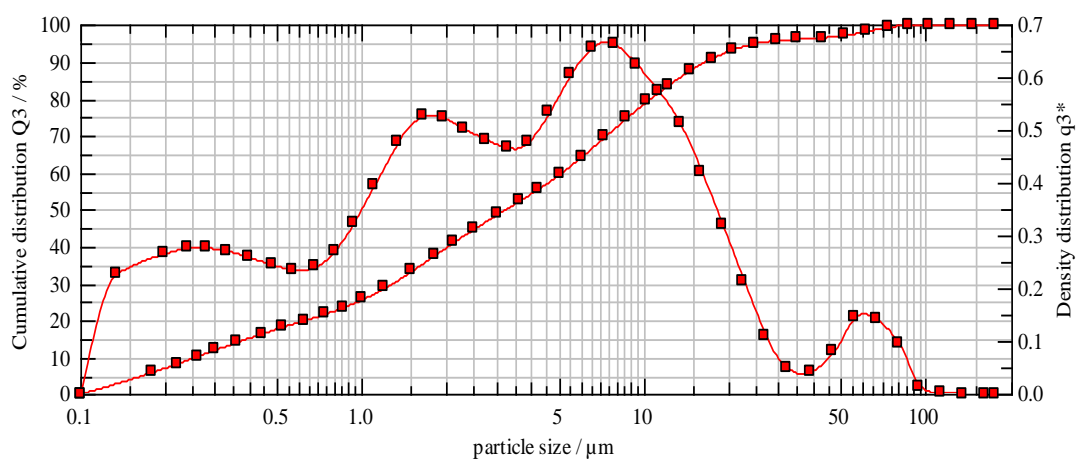
Příloha 24: Granulometrická závislost vzorku Acetát amonný (0,24%) v čase 45 minut



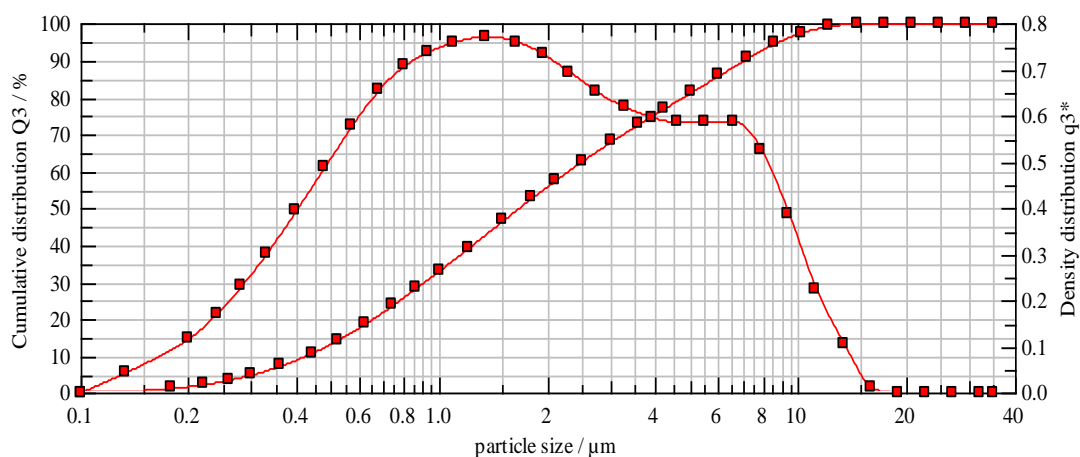
*Príloha 1: Granulometrická závislosť vzorku PEG (0,33%) v čase 30 minút*



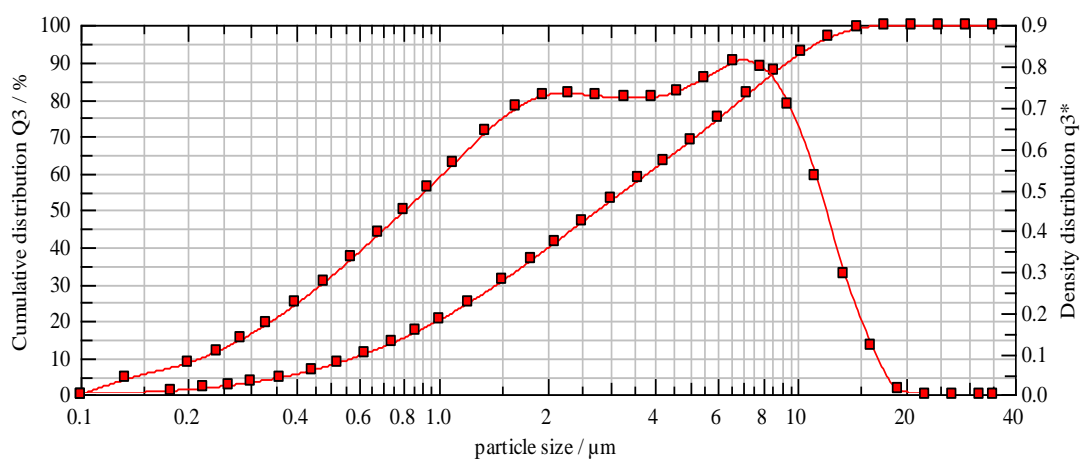
*Príloha 2: Granulometrická závislosť vzorku PEG (0,33%) v čase 60 minút*



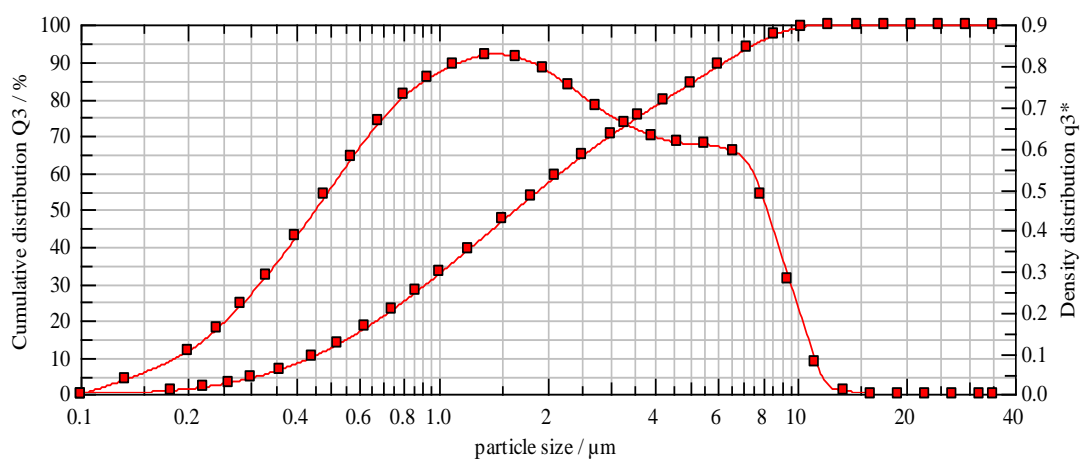
*Príloha 3: Granulometrická závislosť vzorku PEG (0,5%) v čase 30 minút*



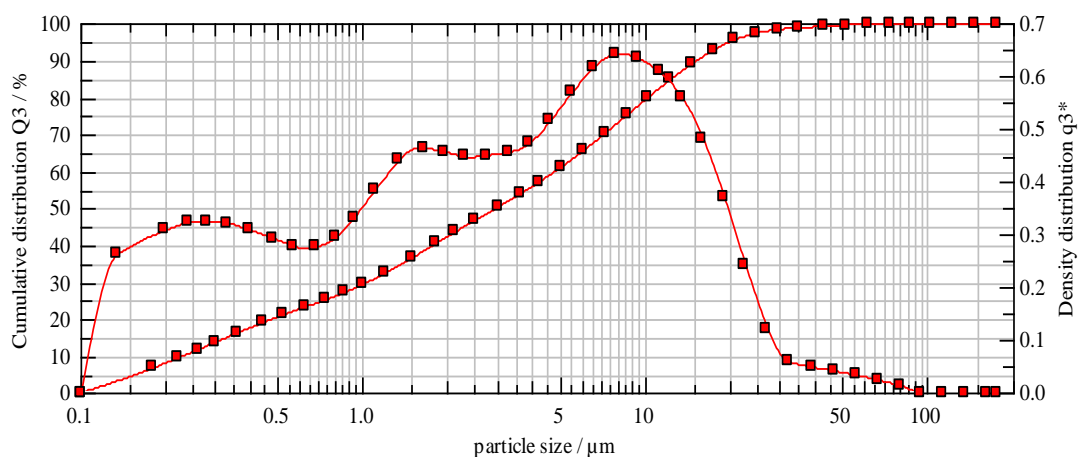
*Príloha 4: Granulometrická závislosť vzorku PEG (0,5%) v čase 60 minút*



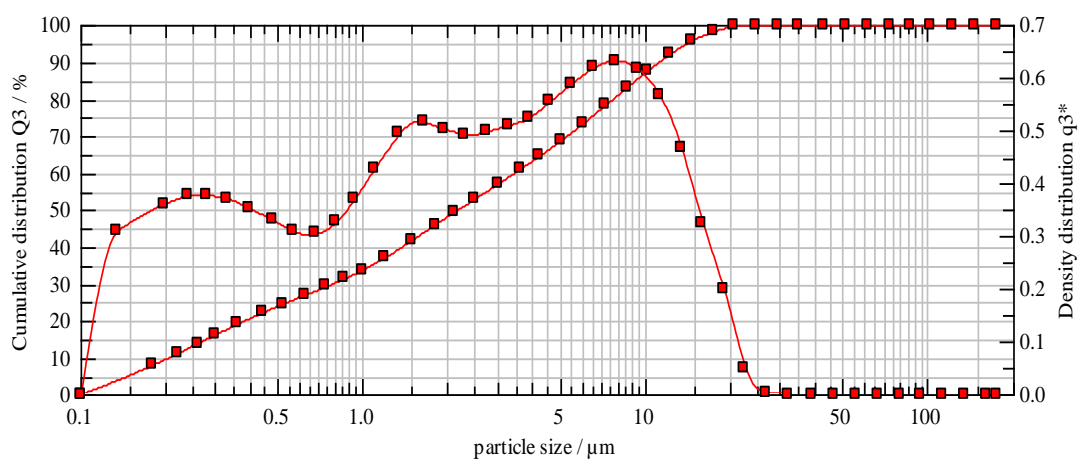
*Príloha 5: Granulometrická závislosť vzorku PEG (1%) v čase 30 minút*



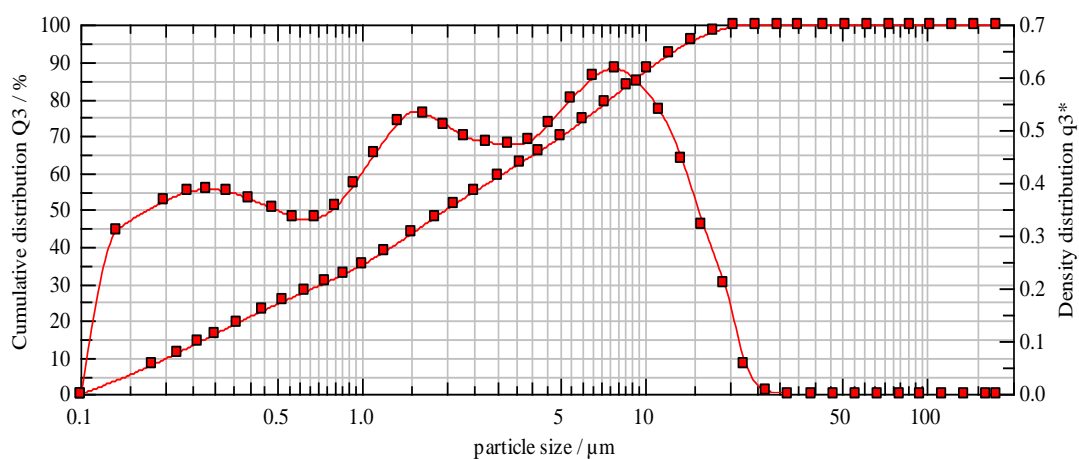
*Príloha 6: Granulometrická závislosť vzorku PEG (1%) v čase 60 minút*



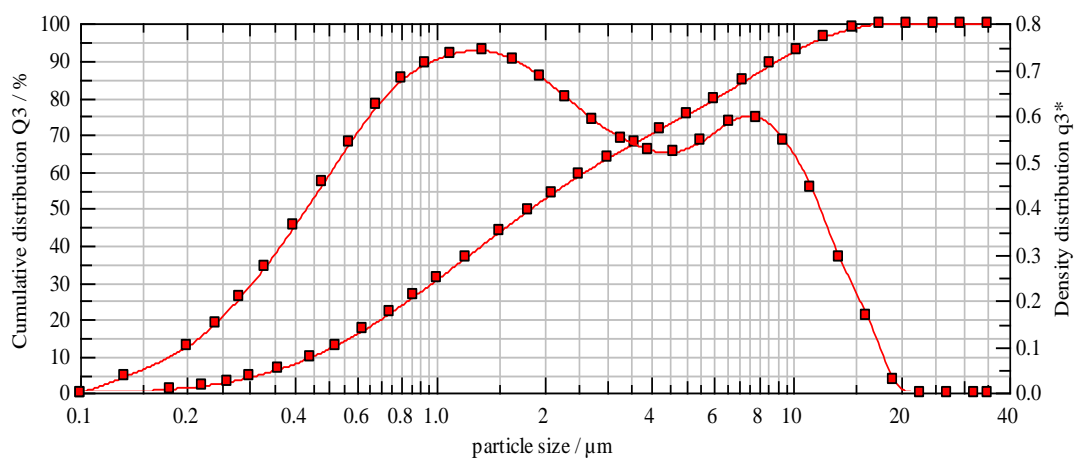
*Príloha 7: Granulometrická závislosť vzorku TEA (0,21%) v čase 15 minút*



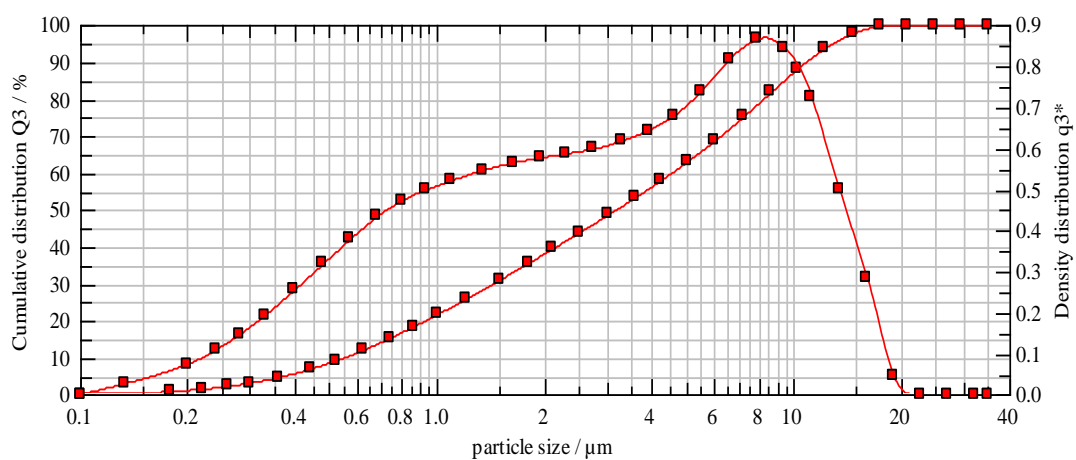
*Príloha 8: Granulometrická závislosť vzorku TEA (0,21%) v čase 30 minút*



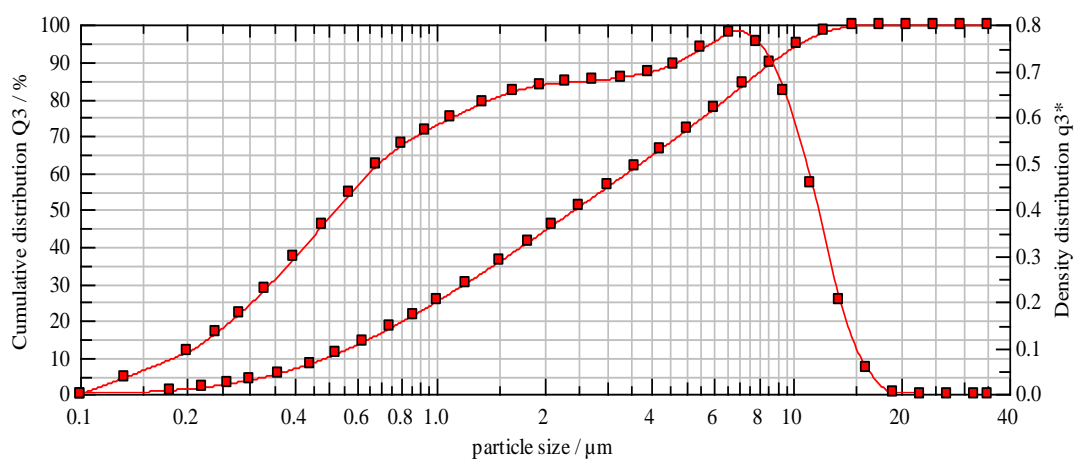
*Príloha 9: Granulometrická závislosť vzorku TEA (0,21%) v čase 45 minút*



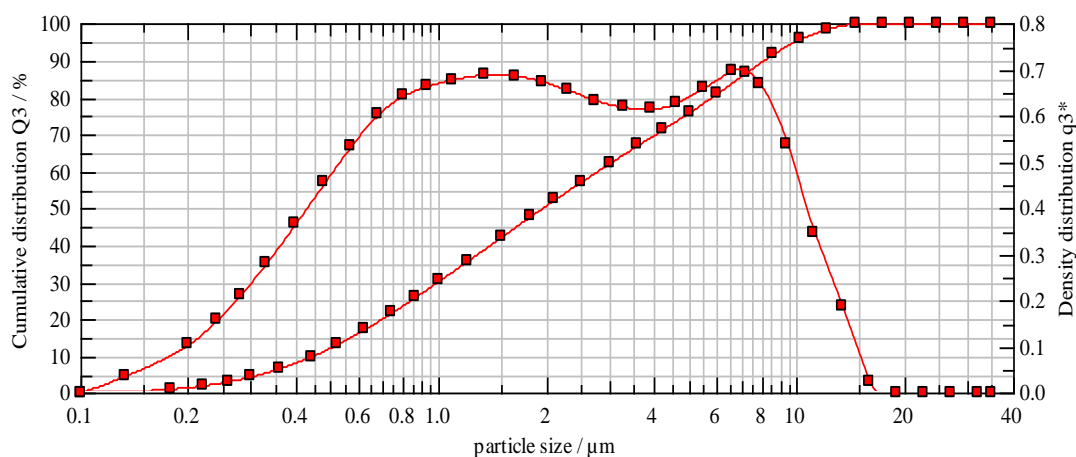
*Príloha 10: Granulometrická závislosť vzorku TEA (0,21%) v čase 60 minút*



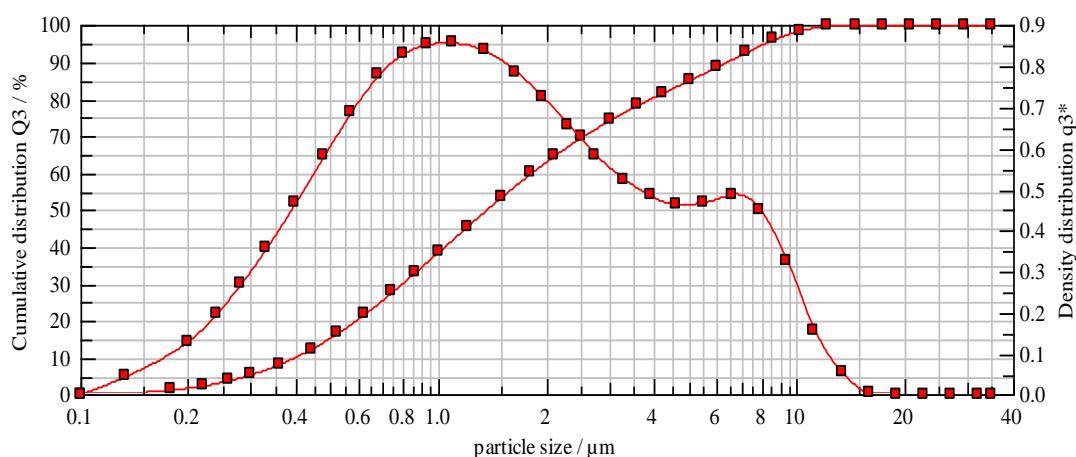
*Príloha 11: Granulometrická závislosť vzorku TEA (0,36%) v čase 15 minút*



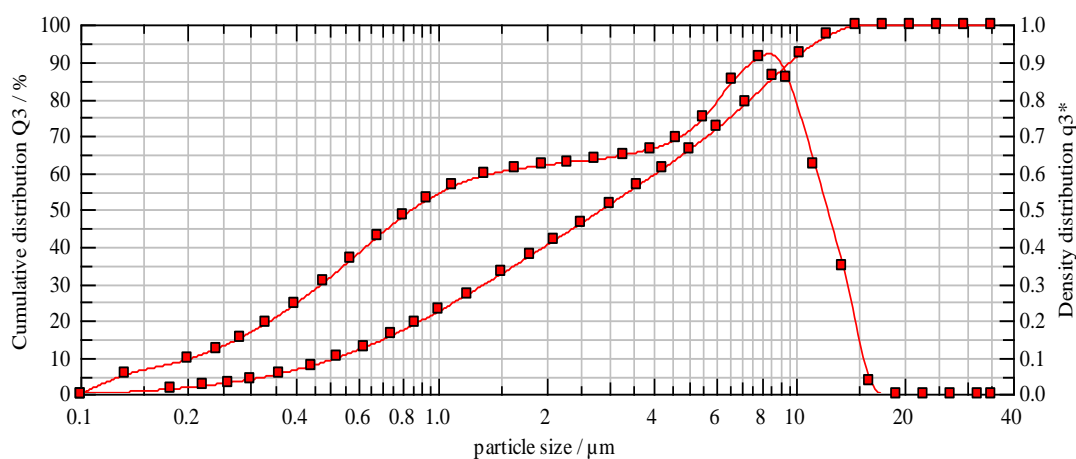
*Príloha 12: Granulometrická závislosť vzorku TEA (0,36%) v čase 30 minút*



*Príloha 13: Granulometrická závislosť vzorku TEA (0,36%) v čase 45 minút*

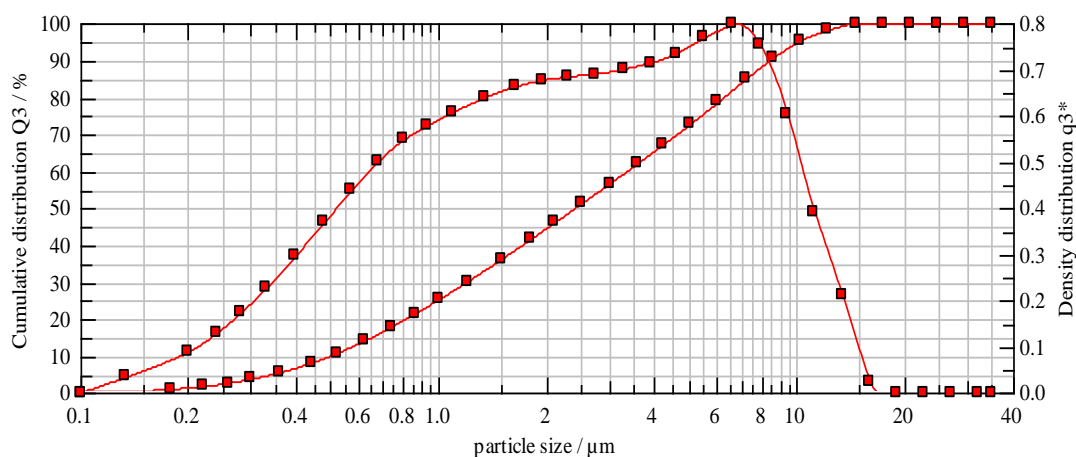


*Príloha 14: Granulometrická závislosť vzorku TEA (0,36%) v čase 60 minút*

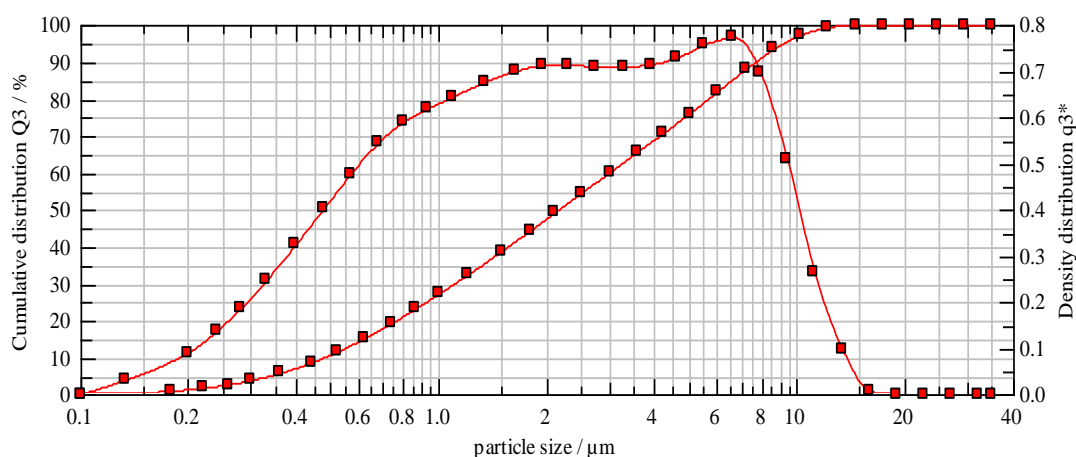


*Príloha 15: Granulometrická závislosť vzorku TEA (0,5%) v čase 15 minút*

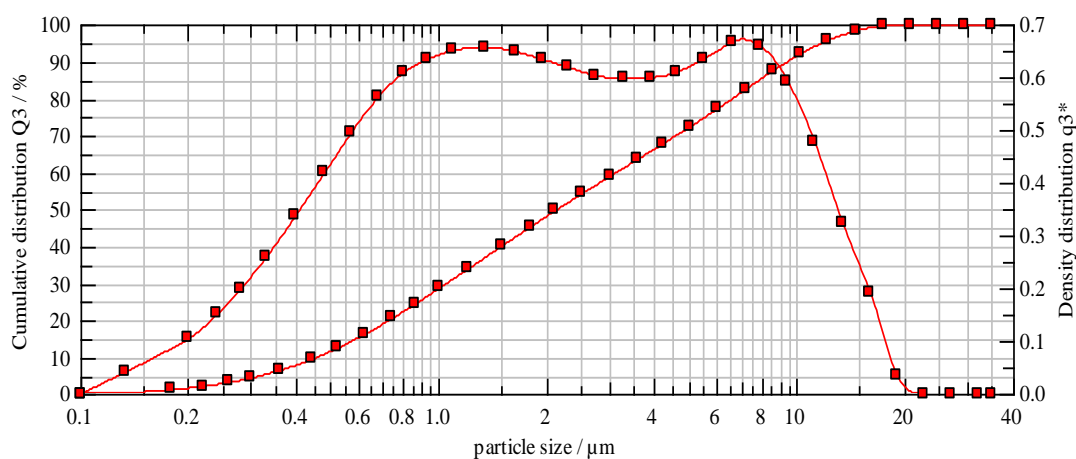




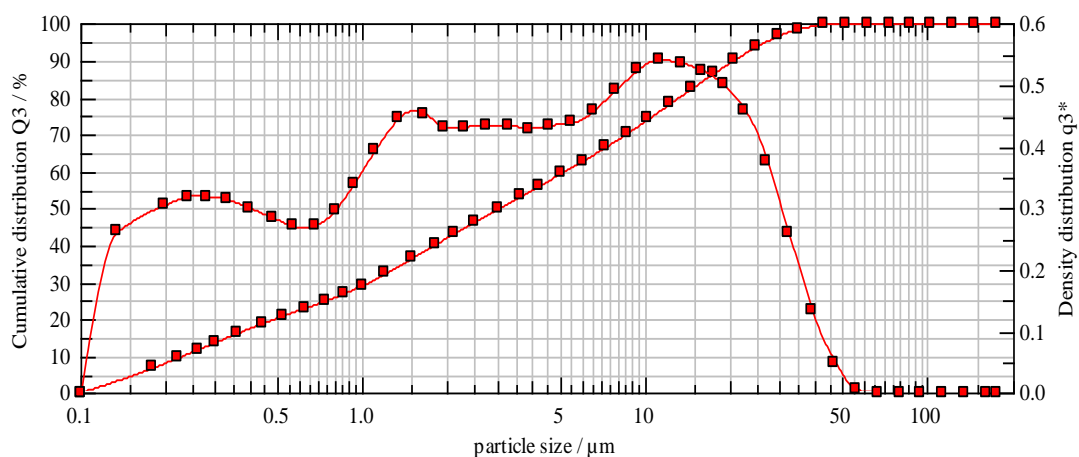
*Příloha 16: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,5%) v čase 30 minut*



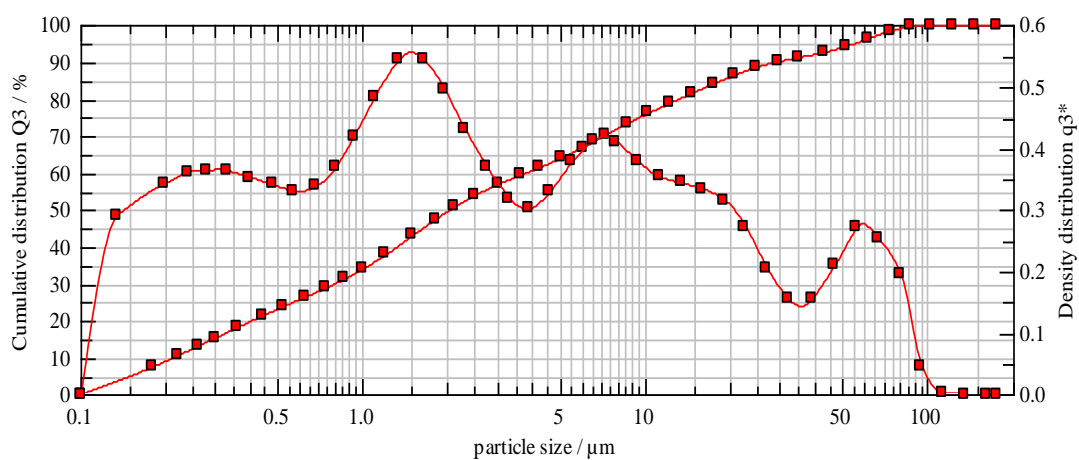
*Příloha 17: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,5%) v čase 45 minut*



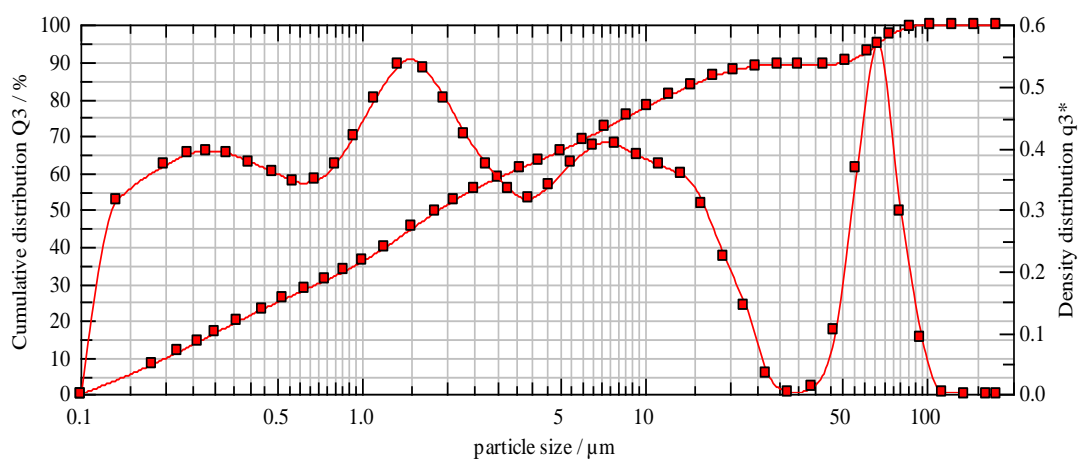
*Příloha 18: Granulometrická závislost vzorku TEA (0,5%) v čase 60 minut*



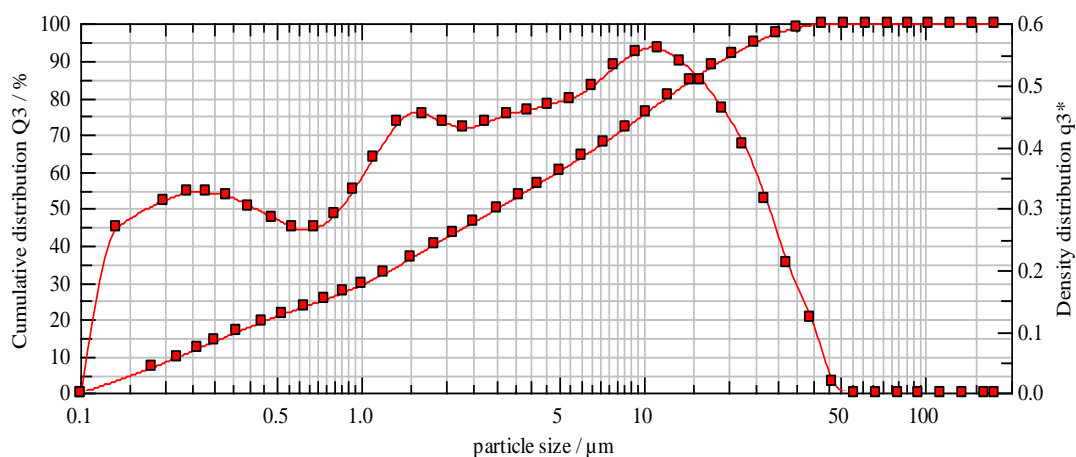
*Príloha 19: Granulometrická závislosť vzorku Acetát amonný (0,12%) v čase 15 minút*



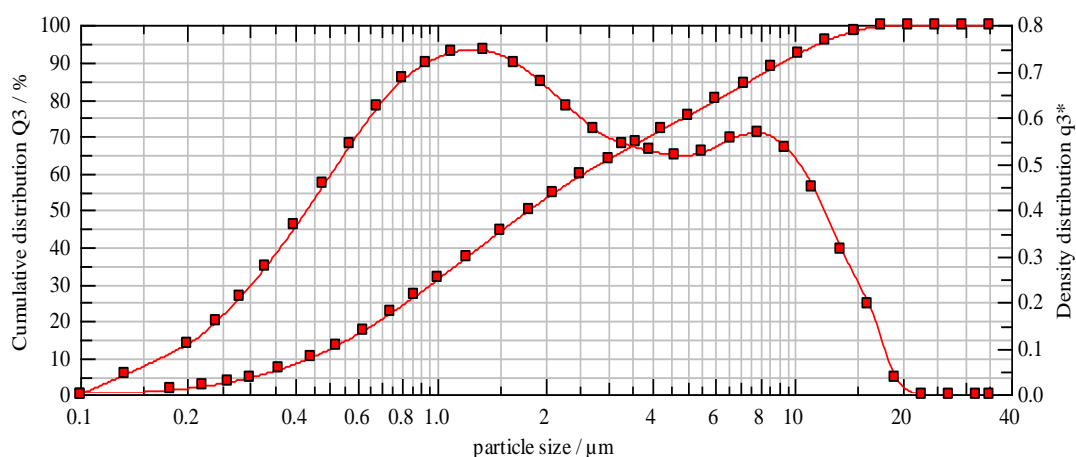
*Príloha 20: Granulometrická závislosť vzorku Acetát amonný (0,12%) v čase 30 minút*



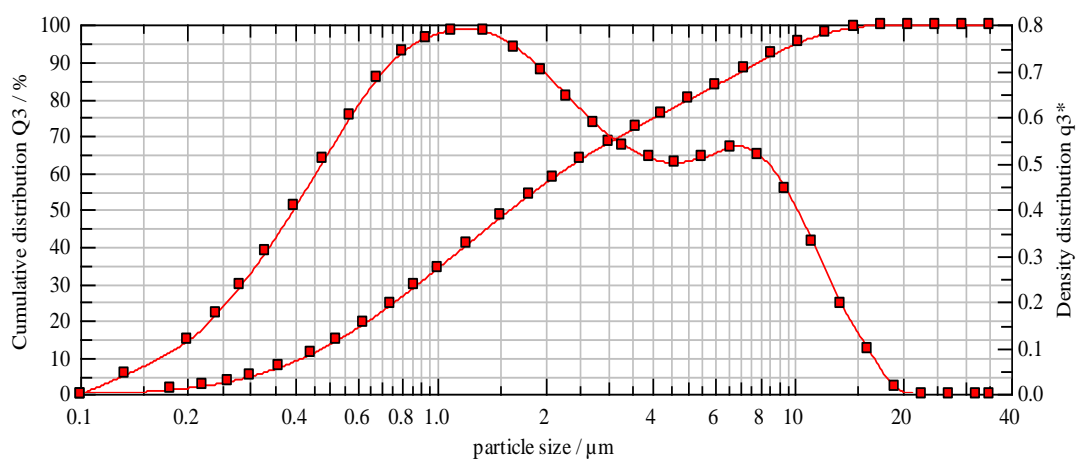
*Príloha 21: Granulometrická závislosť vzorku Acetát amonný (0,12%) v čase 45 minút*



*Príloha 22: Granulometrická závislosť vzorku Acetát amonný (0,24%) v čase 15 minút*



*Príloha 23: Granulometrická závislosť vzorku Acetát amonný (0,24%) v čase 30 minút*



*Príloha 24: Granulometrická závislosť vzorku Acetát amonný (0,24%) v čase 45 minút*